ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN 'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B. E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERS. ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

VIERUNDACHTZIGSTER BAND

MIT 143 FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG UND BERLIN

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1913



Inhalt des vierundachtzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 1. Juli 1913.

Bücherschau.

Heft 2.

Ausgegeben am 18. Juli 1913.

Heft 3.

Ausgegeben am 12. August 1913.

Bücherschau.

Heft 4.

Ausgegeben am 26. August 1913.

Bücherschau.

Heft 5.

Ausgegeben am 19. September 1913.

Heft 6.

Ausgegeben am 7. Oktober 1913.

Über optisch aktive komplexe Berylliumzuckerverbindungen[1]).

Von

B. Bleyer und L. Paczuski.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 23. 4. 13.)

Durch Zusatz eines optisch inaktiven Körpers zu Lösungen von optisch aktiven Stoffen tritt unter Umständen eine Veränderung (Erhöhung oder Erniedrigung) des Drehungsvermögens der aktiven Substanz ein, die je nach der Natur der beiden aufeinanderwirkenden Stoffe auf Bildung chemischer Verbindungen oder auf der Änderung des chemischen Gleichgewichts oder des Dissociationsgrads beruht. Die Mehrzahl der überaus zahlreichen Untersuchungen, die in dieser Richtung angestellt wurden, erstreckten sich auf die Weinsäure und Apfelsäure und auf die Zuckerarten.

Kahlenberg[2]) benutzte zuerst die Bestimmung der Leitfähigkeit, des optischen Drehungsvermögens und der Potentialdifferenz zur Konstitutionsermittlung. Er konnte auf diesem Wege nachweisen, dass die in der Fehlingschen Lösung vorhandene Kupfer-Alkali-Weinsäureverbindung als ein Kaliumsalz einer komplexen Kupferweinsäure, in der das Kupfer am Carboxyl sitzt, anzusehen ist. Die von ihm aufgestellten Konstitutionsformeln der Kaliumsalze der Kupfer- und Bleiweinsäure zeigen nur den Ersatz der Carboxylwasserstoffatome durch Kupfer, bzw. Blei. Es sind aber auch komplexe Verbindungen bekannt geworden, in denen auch Alkoholhydroxylwasserstoffatome durch schwere Metalle ersetzt sind, z. B. Verbindungen des Bleis mit Zuckerarten[3]), von Kupfer und Alkali mit Glycerin u. a.

Hädrich[4]) hat als erster bestimmt auf den Zusammenhang zwischen elektrolytischer Dissociation und spezifischer Drehung hingewiesen. Er wies nach, dass das Drehungsvermögen von Elektrolyten in annähernd

[1]) Siehe auch Habilitationsschrift von B. Bleyer, München 1913.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **7**, 577 (1895).
[3]) G. Favre, Journ. prakt. Chemie [1] **32**, 364 (1844).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **12**, 476 (1893).

völlig dissociierten Lösungen von dem inaktiven Ion unabhängig ist, d. h., dass es nur von der Konzentration des optisch aktiven Ions abhängig ist, wodurch frühere Versuche von Landolt über neutrale Tartrate und von Oudemans über Salze der Chinaalkaloide und der Chinasäure und hierbei gefundene Regelmässigkeiten deren molekulares Drehungsvermögen aufgeklärt wurden. Eine Fortsetzung und Bestätigung der Hädrichschen Untersuchungen bildeten die Arbeiten Waldens[1]), der das Drehungsvermögen und die Leitfähigkeit von Salzen optisch aktiver Säuren und die Säure selbst experimentell verglich.

Ganz anders verhalten sich die von Hädrich untersuchten Boryl-, Antimonyl- und Arsenyltartrate im Vergleich zu den gewöhnlichen Tartraten. Das an sich sehr grosse Drehungsvermögen der Lösungen der zusammengesetzten Tartrate erfährt bei anwachsender Verdünnung eine Verminderung, die bei den Boryl- und Arsenyltartraten sehr erheblich, bei den Antimonyltartraten nur gering ist. Die Lösungen der gewöhnlichen Tartrate zeigen bei zunehmender Verdünnung dagegen eine schwache Drehungssteigerung. An diesem Beispiel lässt sich am besten die Bedeutung der Untersuchungen von Kahlenberg, Hädrich und Walden ermessen. Die von diesen Autoren begründete Untersuchungsweise ist eine wertvolle Bereicherung der Methoden zur Unterscheidung komplexer Verbindungen von Doppelsalzen. Es lassen sich hiermit die oben geschilderten Verhältnisse bei den gewöhnlichen und zusammengesetzten Tartraten sehr leicht erklären. Die Lösungen der gewöhnlichen Tartrate zeigen bei zunehmender Verdünnung und damit gesteigerter elektrolytischer Dissociation eine Steigerung ihres Drehungsvermögens. Die zusammengesetzten Tartrate sind nun nicht Salze der gewöhnlichen Weinsäure, sondern der komplexen Boryl-, Arsenyl- und Antimonylweinsäure, die bei anwachsender Verdünnung hydrolysiert werden (Beweis durch die Bestimmung der Leitfähigkeit) und dadurch einen Teil ihres hohen spezifischen Drehungsvermögens einbüssen. Am wenigsten von diesen komplexen Weinsäuren wird die Antimonylweinsäure hydrolytisch gespalten, weshalb ihre Salzlösungen bei zunehmender Verdünnung nur wenig ihre Rotation vermindern. Die Bildung komplexer Weinsäureverbindungen erklärt auch die Ergebnisse der Untersuchungen von Biot[2]) über die drehungssteigernde Wirkung des Zusatzes von Borsäure zu Weinsäure, und Gernez[3]) von Wolframaten und Molyb-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 196 (1894).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **11**, 82 (1844); **29**, **341**, 430 (1850); **59**, 229 (1860).

[3]) Compt. rend. **104**, 783 (1887); **108**, 942 (1889); **105**, 803 (1887); **106**, 1529, 1527 (1888).

dänaten zur gleichen Säure, und Walden[1]) über Uranylweinsäureverbindungen.

Nähere Untersuchungen über komplexe Verbindungen des Berylliums mit optisch aktiven Körpern wurden zuerst von Rosenheim und Woge[2]) ausgeführt. Diese beiden Autoren stellten zwei Reihen von Beryllium-Weinsäure-Alkaliverbindungen her. Diese Verbindungen konnten dann Rosenheim und Itzig[3]) durch Bestimmen der Molekulardrehungen und teilweise auch durch Bestimmen der Leitfähigkeit in scharfer Weise als komplexe Verbindungen erkennen, für die sie auch verschiedene Konstitutionsformeln aufstellten, aus denen zu ersehen ist, dass das Beryllium auch befähigt ist, Alkoholhydroxylwasserstoff zu ersetzen. Ferner konnten die beiden Autoren die noch unbekannten Berylliumäpfelsäureverbindungen als wohl charakterisierte Salze isolieren und deren komplexe Natur ebenfalls durch Bestimmung der Drehungsvermögen feststellen; sie verfolgten weiter die Einwirkung von Berylliumsalzlösungen auf optisch aktive Körper unter besonderer Berücksichtigung der Konstatierung der maximalen Drehungsveränderung und Umkehrung der Rotation.

Es wurde festgestellt, dass das Beryllium nur mit relativ starken, mindestens eine Hydroxylgruppe enthaltenden organischen Dicarbonsäuren oder ihren sauren Estern, komplexe Verbindungen bildet, die eine Erhöhung der ursprünglichen Drehung zeigen. Notwendig ist dazu die Anwesenheit von Alkali, das bei der Reaktion in den Komplex eintritt. Diese komplexen Berylliumoxydicarbonsäuren zeigen im Gegensatz zu den entsprechenden Borverbindungen eine sehr grosse Beständigkeit und in wässeriger Lösung eine nur unbedeutende Hydrolyse.

Versuche, die Rosenheim und Itzig schliesslich noch angestellt haben, nämlich Berylliumsulfat bei Gegenwart von Alkali auf Traubenzucker einwirken zu lassen, lieferten ein negatives Resultat in dem Sinne, dass Berylliumsulfat allein keine Veränderung hervorbrachte, bei Zusatz von Alkali aber sofort Berylliumhydrat ausfiel.

In diesem Punkte setzte die folgende Untersuchung ein. Rosenheim und seine Mitarbeiter haben an dem Beryllium, in einem Fall auch beim Aluminium, andere Autoren an Bor und Blei nachgewiesen, dass diese nur in alkalischer Lösung das Drehungsvermögen aktiver Körper beeinflussen. Diese Eigenschaft ist demnach nicht an deren positiv geladene Kationen, sondern an die in alkalischer Lösung vor-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2889 (1897).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **15**, 283 (1897).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 3431 (1899).

handenen komplexen Anionen [$Pb(OH)O'$, PbO_2'', $Al(OH_2)O'$, BeO_2'', $Be(OH)O'$] usw. gebunden und scheint von deren Konzentration abhängig zu sein. Auf diesem Wege lässt sich dann vielleicht ein Schluss ziehen auf die relative Stärke der diesen komplexen Anionen entsprechenden Säuren (Aluminiumsäure, Berylliumsäure usw.). Das wäre sehr wünschenswert, da die Bestimmung der Leitfähigkeit wegen der in den alkalischen Lösungen der Blei- usw. Salze vorliegenden komplizierten Verhältnisse keine quantitativen Ergebnisse liefert, wie Hantzsch[1] konstatiert hat. Dieser hat bei seinen Untersuchungen über die Natur der alkalischen Lösungen der amphoteren Metallhydrate nachweisen können, dass der relative Grad der Säurespaltung dieser Hydrate sich durch die Reihe:

$$Zn — Be — Pb — Sn — Ge$$

ausdrücken lässt, in der das Hydrat des *Zn* die schwächste und das Hydrat des *Ge* die stärkste Säure darstellt. Wenn auch die Voraussetzungen von Hantzsch über die Natur der alkalischen Lösungen der Metallhydrate durch neueste Untersuchungen von Slade[2]) über Natriumaluminatlösungen, von Klein[3]) über Kalium- und Natriumzinkatlösungen und von Bleyer und Kaufmann[4]) über Kaliumberyllatlösungen widerlegt wurden, so konnte doch in allen beobachteten Fällen die Hantzschsche Reihenfolge bestätigt werden. Ein neuer Weg zur Nachprüfung der Richtigkeit der aufgestellten Reihe kann voraussichtlich folgendermassen gefunden werden.

Unter der Voraussetzung, dass die alkalischen Lösungen von Blei-, Beryllium-, Aluminium- und ähnlichen amphoteren Hydraten mit optisch aktiven Stoffen komplexe Verbindungen liefern, was auch schon durch zahlreiche Untersuchungen bewiesen ist, kann man durch optische Messungen die Hydrolyse und die Beständigkeit der entstandenen Komplexe experimentell prüfen und dadurch die relative Wirkungsweise der diese Komplexe bedingenden sauren Metallhydrate (Berylliumsäure usw.) vergleichen.

Um dies verfolgen zu können, wählt man zweckmässig einen optisch aktiven Körper, der zwar konstitutiv ein optisches Drehungsvermögen besitzt, in reinen wässerigen Lösungen jedoch gar keine oder nur sehr geringe Aktivität zeigt. Das Drehungsvermögen dieses optisch aktiven Stoffs muss aber durch Zusatz der zu vergleichenden inaktiven Körper

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 289 (1902).

[2]) Z. f. Elektrochem. **17**, 261 (1911); **18**, 1 (1912).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **74**, 157 (1912).

[4]) Bleyer, Habilitationsschrift, S. 22.

hervorgerufen werden, und zwar in erheblichem Masse, so dass die Drehungsänderung leicht zu beobachten ist. Weiter darf der aktive Stoff keine Multirotation und ähnliche Eigenschaften aufweisen und durch den Zusatz der inaktiven Körper in seiner innern chemischen Konstitution nicht verändert werden.

Diese Forderungen erfüllen verschiedene Hexite und Pentite, von denen wieder *d*-Mannit in reinem Zustande am leichtesten zugänglich ist. In wässeriger Lösung verschiedener Konzentrationen ($^1/_2$—$^1/_{32}$ Mol im Liter) zeigte der reine Mannit (Kahlbaum) im 2 dm-Rohr keine Aktivität, was auch schon von mehrern Autoren bestätigt wurde, während nur Bouchardat[1]) unter Anwendung einer 3 m-langen Röhre ein geringes optisches Drehungsvermögen konstatieren konnte.

Die Ergebnisse werden nur dann vergleichbar, wenn man eindeutige Verhältnisse wählt und die Untersuchung bei gleichen Bedingungen ausführt.

Bei den meisten bisherigen Untersuchungen über den Einfluss optisch inaktiver Körper auf optisch aktive Substanzen handelte es sich zumeist um die Feststellung, ob überhaupt eine Veränderung der Rotation eintritt; es wurden deshalb ganz beliebige Mengen der beiden Komponenten als Ausgangsverhältnisse genommen und diese beliebig variiert, je nach dem Zwecke, den man erreichen wollte. Im Gegensatz hierzu wurde in den folgenden Versuchen, welche sich auf die Einwirkung von alkalischen Berylliumlösungen auf Mannit erstrecken, molekulare Verhältnisse gewählt, um so, wenn möglich, einen Schluss auf den Wirkungsgrad des in den alkalischen Lösungen vorhandenen Beryllats ziehen zu können und mit dessen Wirkungsweise die des Plumbits, Aluminats usw. von äquivalenter Konzentration unter gleichen Versuchsbedingungen zu vergleichen.

Die Aktivität des Mannits kann durch Zusatz von verschiedenen optisch inaktiven Stoffen hervorgerufen werden. So erzeugen z. B. Rechtsdrehung: Arsensäure, neutrales Natriumarseniat, Borax, wolframsaure Salze; Linksdrehung: Alkalien, Alkalicarbonate, saures Natriumarseniat, alkalische Erden. Wahrscheinlich wird diese Erscheinung nicht durch Entstehen einfacher Additionsprodukte hervorgerufen, es scheinen vielmehr durch Eintritt der inaktiven Körper in das Zuckermolekül komplexe Körper von Säurecharakter zu entstehen.

Experimentelles.

Die zuerst angestellten Versuche ergaben, dass Lösungen neutraler Berylliumsalze und auch frisch gefälltes, voluminöses, rektionsfähiges

[1]) Compt. rend. 80, 120 (1875).

Berylliumhydroxyd die Aktivität von Mannit in keiner Weise beeinflusst. Es steht daher fest, dass die Wirksamkeit des Berylliums als Erreger der optischen Aktivität nur an die negativen Anionen BeO_2'', bzw. $HBeO_2'$, die als Spaltungsprodukte der Beryllate auftreten, gebunden ist. Da diese Beryllate aber als solche nicht isoliert werden können, ist es nicht möglich, sie wie andere Berylliumsalze auf Mannitlösungen einwirken zu lassen. Die Beryllate sind nur in Lösungen erhältlich, und zwar sind sie nur bei Gegenwart von viel überschüssigem Alkali beständig, weshalb nur solche stark alkalische Beryllatlösungen benutzt werden können. Die Misserfolge von Rosenheim und Itzig bei der Anwendung von alkalischen Berylliumsalzlösungen und Traubenzucker lassen sich vielleicht darauf zurückführen, dass sie in ungeeigneten Verdünnungen arbeiteten. Die verdünnten Beryllatlösungen scheiden spontan Berylliumhydrat aus.

Für die Herstellung haltbarer alkalischer Berylliumlösungen standen zwei Wege offen:

1. durch Wechselwirkung zwischen Berylliumsalz und berechneten Mengen Natronlauge,

2. durch Auflösen von frisch gefälltem Berylliumhydrat in überschüssiger Natronlauge.

Vorversuche.

Mannitlösungen konstanter Konzentration wurden mit wechselnden Mengen frisch bereiteter Beryllatlösung (aus Berylliumsulfat und stöchiometrisch berechneter Menge Natronlauge hergestellt) vermengt und hierauf optisch untersucht. Das Versuchsvolumen betrug in allen Fällen 250 ccm. Bezeichnet man die verwendeten Mengen Mannit mit A (= 3·46 g Mannit), Natriumhydroxyd mit B (= 4·5 g $NaOH$) und Berylliumsulfat mit C (= 3·54 g), so wurden bei den Versuchen folgende Verhältnisse gewählt:

$$1A + 1B + 1C;\quad 1A + 2B + 2C;$$

$1A + 3B + 3C$ usw. Die optischen Messungen wurden im 2 dm-Rohr bei Natriumlicht und der Temperatur 17—18° im Laurentschen Halbschattenapparat ausgeführt. Es ergab sich:

1. eine erhebliche Steigerung der Aktivität des Mannits (Linksdrehung), und

2. dass bei dem Verhältnis $1A + 4B + 4C$ ein Maximum der Drehungssteigerung erreicht wurde.

Weitere Versuche, die mit $1A + 5B + 5C$ usw. angestellt wurden, ergaben keine Änderung des mit $1A + 4B + 4C$ erreichten

optischen Zustands, d. h. es konnte keine Umkehrung der Rotation beobachtet werden.

Die nähern Angaben über diese Versuche sind in folgender Tabelle 1 enthalten.

Tabelle 1.

Nullstellung des Apparats im Mittel.

$3°20' \pm 2'$.

1.	$1A + 1B + 1C$	abgelesener Drehungswinkel α_D	$= 0°27' \pm 2'$
2.	$1A + 2B + 2C$	" " "	$= 0°42' \pm 2'$
3.	$1A + 4B + 4C$	" " "	$= 1°00' \pm 2'$ usw.

Verdünntere Beryllatlösung, als wie sie bei den Versuchen $1A + 1B + 1C$ zur Anwendung kamen, konnten nicht zur polarimetrischen Messung verwendet werden, da diese spontan unter dem Einflusse der Zeit Berylliumhydroxyd ausschieden und dadurch erheblich schwächer wurden. Die Anwendung konzentrierterer Beryllatlösungen ist ebenfalls erschwert, da aus ihnen bald mehr oder weniger grosse Mengen Natriumsulfat auskristallisieren, die die optische Messung unmöglich machen.

Es wurde versucht, die bei dem konstantierten Maximum eventuell entstehende komplexe Beryllium-Manitverbindung zu isolieren.

Eine konzentrierte Lösung von Berylliumsulfat ($4C$) wurde mit Natronlauge ($4B$) versetzt; da die Lösungen sehr konzentriert waren, entstand ein reichlicher Niederschlag von Natriumsulfat, der durch Asbest auf einer Nutsche abfiltriert wurde. Diese frisch bereitete Natriumberyllatlösung, die noch Natriumsulfat gelöst enthielt, wurde unter Eiskühlung mit Mannitlösung ($1A$) versetzt. Durch Zusatz von Alkohol wurde das gelöste Natriumsulfat entfernt, wobei sich auch eine stark lichtbrechende, schwere, dicke, alkoholunlösliche Flüssigkeit abschied. Diese wurde im Scheidetrichter von dem überstehenden Alkohol und Natriusulfat getrennt, filtriert und in Kristallisierschalen im Exsikkator über *KOH* stehen gelassen. Die qualitative Untersuchung der Flüssigkeit ergab die Anwesenheit von Natrium, Beryllium und Mannit (Schwefelsäure war nicht vorhanden). Selbst nach mehrmonatigem Stehen konnten aus der Flüssigkeit keine Kristalle erhalten werden. Kleine Kristalle, die sich am Rande bildeten, bestanden aus Natriumcarbonat, die trotz möglichstem Abschluss der Luftkohlensäure nicht zu vermeiden waren. Auf die präparative Darstellung der Beryllium-Mannitverbindung wurde deshalb verzichtet.

Wie oben erwähnt, sind die Beryllatlösungen nur bei Gegenwart von überschüssigem Alkali beständig; da aber nach Untersuchungen verschiedener Autoren die Alkalien die Aktivität von Mannit beein-

flussen, so musste die Frage, in welchem Masse Natronlauge unter den eingehaltenen Versuchsbedingungen auf den Mannit einwirkt, geprüft und, wenn möglich, dieser Einfluss eliminiert werden, um vergleichbare Resultate zu erhalten.

Es wurde gefunden, wie auch vorauszusetzen war, dass der Einfluss der Natronlauge mit der Konzentration derselben, wie auch der des Mannits wächst. Man könnte versuchen, die Nebenwirkung des *NaOH* dadurch zu umgehen, dass man den dadurch entstehenden Fehler bei allen Versuchen auf den gleichen Wert bringt, indem man die Gesamtmenge des verwendeten *NaOH* (Menge des zur Erzeugung des jeweiligen Beryllats notwendigen *NaOH* + Überschuss) konstant erhält. Diese Überlegung ist aber nicht stichhaltig, weil:

1. die Beständigkeit und damit die Einwirkung der Beryllate nur bei grossem Überschuss von Alkali gewährleistet ist, und

2. mit anwachsenden Mengen Berylliumsulfat und damit Beryllat der von vornherein zugesetzte Überschuss von Alkali verringert wird, und damit die Beständigkeit der Berallyte und der Einfluss der Alkali menge auf den Mannit abnimmt.

Aus diesen Gründen wurde folgende Arbeitsweise gewählt, bei welcher die geschilderten Schwierigkeiten (Natriumsulfat- und Berylliumhydroxydausfall und die Nebenwirkung des *NaOH*) beseitigt werden konnten. Das geschah dadurch, dass man eine definierte Natriumberyllatlösung herstellte durch Auflösen von frisch gefälltem, gewaschenem Berylliumhydroxyd in überschüssiger Natronlauge (1 ccm der Lösung enthielt 0·05805 g $Be(OH)_2$ und 0·0346 g *NaOH* als Überschuss). Der grosse Überschuss an *NaOH* wurde deshalb gewählt, um bei allen Versuchen, auch bei den grössten Verdünnungen des Beryllats dessen Beständigkeit zu sichern und konstantes Verhältnis von Beryllat zu überschüssigem *NaOH* zu gewährleisten.

Endgültige Versuche.

Bei den endgültigen Versuchen waren folgende Punkte zu berücksichtigen:

1. Man wollte ein möglichst grosses Beobachtungsgebiet haben;

2. man hatte sich aus Zweckmässigkeitsgründen entschlossen, mit einem bestimmten Volumen von 50 ccm zu arbeiten;

3. der ganze Versuchsspielraum musste so gewählt werden, dass bei genügend grosser Zahl von Einzelversuchen die Differenzen zweier benachbarter Versuche möglichst gross wurden, und

4. mussten die Löslichkeitsverhältnisse des Mannits in Betracht gezogen werden.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Mannits, wie sie in der Literatur angegeben sind, liessen sich nicht verwirklichen, da sich ergab, dass der Mannit erheblich schwerer löslich ist.

Als Resultat zahlreicher, meist vergeblicher Versuchsreihen konnte man schliesslich die Verhältnisse als den obigen Bedingungen entsprechend anwenden, in denen:

$^1/_{640}$, $^2/_{640}$, $^4/_{640}$, $^6/_{640}$, $^8/_{640}$, $^{10}/_{640}$, $^{12}/_{640}$, $^{14}/_{640}$, $^{16}/_{640}$

Mole Natriumberyllat (Na_2BeO_2) gegen:

$^1/_{640}$, $^2/_{640}$, $^4/_{640}$, $^6/_{640}$, $^8/_{640}$, $^{10}/_{640}$

Mole Mannit bei einem Volumen von 50 ccm standen.

Um sich Rechenschaft darüber zu verschaffen, wie gross die Wirkung des bei den Versuchen verwendeten *NaOH* allein auf Mannit ist, wurden zwei Versuche, der eine mit Beryllat + überschüssigem *NaOH*, der andere nur mit *NaOH* (Überschuss + Beryllatäquivalent) allein ausgeführt.

1. $^{10}/_{640}$ Mole Mannit und $^{10}/_{640}$ Mole Beryllat + überschüssiges *NaOH* ergaben einen Drehwinkel von 62′.

2. $^{10}/_{640}$ Mole Mannit und Natriumhydroxyd allein in der Menge, wie oben angegeben, ergaben einen Drehwinkel von 18′.

Die Versuchsanordnung lässt sich am besten an dem folgenden Beispiel ersehen:

Versuch $^4/_{640}$ Mol Beryllat gegen $^4/_{640}$ Mol Mannit.

11·375 g Mannit wurden in 100 ccm Wasser gelöst und für den Versuch 10 ccm = 1·1375 g = $^4/_{640}$ Mol Mannit und 4·60 ccm Natriumberyllatlösung (= $^4/_{640}$ Mol Beryllat + 0·160 g *NaOH* als Überschuss) gemischt und auf 50 ccm gebracht. Ein aliquoter Teil wurde polarimetrisch gemessen. Temperatur 18°.

Auf diese Weise wurden die Versuche in bezug auf Beryllat von $^1/_{640}$ bis $^{16}/_{640}$ Mole, in bezug auf Mannit von $^1/_{640}$ bis $^{10}/_{640}$ Mole variiert ausgeführt. $^{12}/_{640}$, $^{14}/_{640}$, $^{16}/_{640}$ Mole Mannit gegen $^1/_{640}$ bis $^{16}/_{640}$ Mole Beryllat haben keine weitere Veränderung der Rotation hervorgerufen.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

In Tabelle 2 sind die beobachteten Drehwinkel für jeden Versuch von der Nullstellung der Skala an (3° 30′) gemessen, enthalten. Stellt man die Ergebnisse graphisch dar, so erhält man auf Figg. 1 und 2 folgendes:

Tabelle 2.

Zusammenstellung der beobachteten Drehwinkel.

Mannit in Molen	Natriumberyllat in Mol: 1/604	2/640	4/640	6/640	8/640	10/640	12/640	14/640	16/640
1/640	9′2	15′	19′8	22′4	24′	24′5	—	—	—
2/640	12′2	17′8	25′2	32′2	37′	38′	—	—	—
4/640	15′	24′2	35′	43′	50′	54′8	—	—	—
6/640	18′6	27′	40′2	49′	55′6	58′2	60′4	62′6	—
8/640	20′4	32′6	42′2	51′2	58′2	61′2	62′2	—	—
10/640	23′	34′8	43′8	52′2	58′	62′	—	—	—

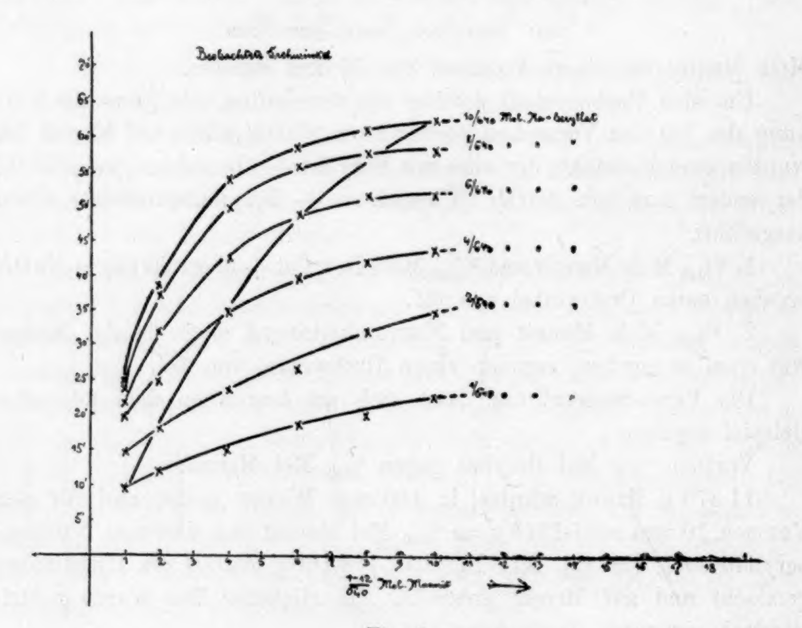


Fig. 1.

Sind die Lösungen in bezug auf Natriumberyllat, bzw. Mannit verdünnt, so wächst der beobachtete Drehwinkel annähernd proportional den anwachsenden Mengen von Mannit, bzw. Natriumberyllat. Je konzentrierter aber die Lösungen in bezug auf die beiden Komponenten werden, so verschwindet die einfache Proportionalität, und es lässt sich ein optischer Zustand der Lösung feststellen, bei welchem weitere Zusätze des Mannits, bzw. Beryllats keine weitere optische Wirkung hervorrufen. Die stark ausgezogenen Kurven der beiden Figuren sind durch Punkte, wie sie durch die Verhältnisse:

	1 Beryllat	: 1 Mannit	
	2 „	: 2 „	
	4 „	: 4 „	
	6 „	: 6 „	
	8 „	: 8 „	
	10 „	: 10 „	(Fig. 1)
und:	1 Mannit	: 1 Beryllat	
	2 „	: 2 „	
	4 „	: 4 „	
	6 „	: 6 „	
	8 „	: 8 „	
	10 „	: 10 „	(Fig. 2)

gegeben sind, gezogen. Beide Kurven ergeben das gleiche: Bei den verdünnten Lösungen (1 : 1, 2 : 2, 4 : 4) besteht einfache Proportionalität, welche bei grössern Konzentrationen nicht mehr in Erscheinung tritt.

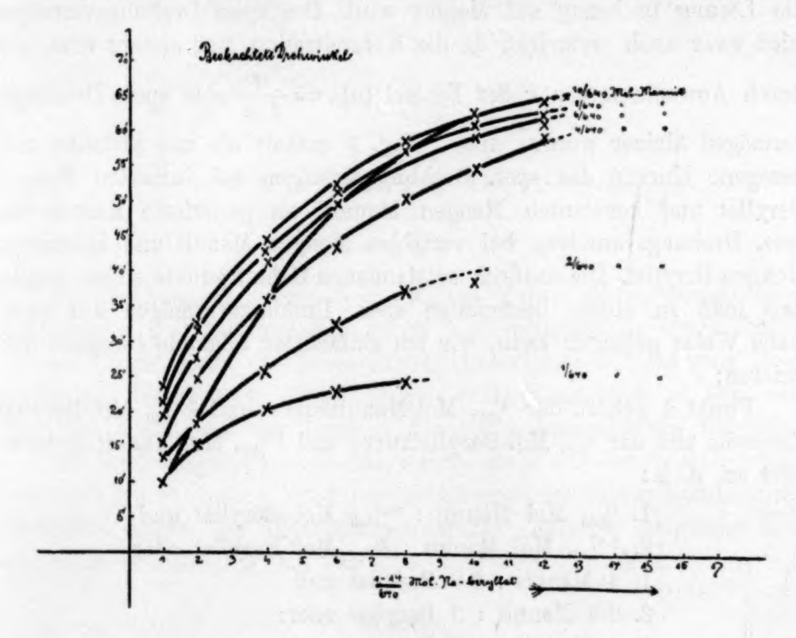


Fig. 2.

Die Tabelle 3 enthält die beobachteten Winkel der Tabelle 2 auf das spezifische Drehungsvermögen umgerechnet. Bei konstanten Mengen Mannit und anwachsenden Mengen Beryllat wächst das spez. Drehungsvermögen; je konzentrierter die Lösung aber in bezug auf Beryllat

Tabelle 3.

Spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]_D$.

Mannit in Molen	Natriumberyllat in Mol $^1/_{640}$	$^2/_{640}$	$^4/_{640}$	$^6/_{640}$	$^8/_{640}$	$^{10}/_{640}$
$^1/_{630}$	13·5°	22·9°	29·1°	32·8°	35·2°	—
$^2/_{640}$	8·9	13	18·4	23·6	27·1	27·7°
$^4/_{640}$	5·5	8·7	12·8	15·7	18·3	20·7
$^6/_{640}$	4·5	6·6	9·8	12·3	13·8	14·2
$^8/_{640}$	3·7	5·9	7·7	9·4	10·9	11·3
$^{10}/_{640}$	3·4	5·7	7·2	8·6	9·5	10·3

wird, um so langsamer wächst das spez. Drehungsvermögen, bis ein Zustand erreicht ist, bei welchem weitere Zusätze des Beryllats keine weitere Änderung des Drehwinkels (Tabellen 1 und 2) veranlassen. Bei konstanten Mengen Beryllat und variablen Mengen Mannit sinkt das spez. Drehungsvermögen, und zwar um so langsamer, je konzentrierter die Lösung in bezug auf Mannit wird. Das spez. Drehungsvermögen wird zwar noch verändert, da die Konzentration eine andere wird, und durch Anwachsen von k der Formel $[\alpha]_D = \frac{\alpha}{l \, . \, k}$ das spez. Drehungsvermögen kleiner werden muss. Fig. 3 enthält als mit Strichen ausgezogene Kurven das spez. Drehungsvermögen bei variablen Mengen Beryllat und konstanten Mengen Mannit, als punktierte Kurven das spez. Drehungsvermögen bei variablen Mengen Mannit und konstanten Mengen Beryllat. Die dadurch entstandenen Schnittpunkte sollen zeigen, dass man zu einem bestimmten spez. Drehungsvermögen auf zweifache Weise gelangen kann, wie am einfachsten folgende Beispiele illustrieren:

Punkt 1 gehört der $^4/_{640}$ Mol-Mannitkurve und $^{2·9}/_{640}$ Mol-Beryllat einerseits und der $^2/_{640}$ Mol-Beryllatkurve und $^{2·9}/_{640}$ Mol-Mannit andererseits an, d. h.:

1. $^4/_{640}$ Mol Mannit : $^{2·9}/_{640}$ Mol Beryllat und
2. $^{2·9}/_{640}$ Mol Mannit : $^2/_{640}$ Mol Beryllat oder
1. 4 Mannit : 2·9 Beryllat und
2. 2·9 Mannit : 2 Beryllat oder:
1. 4 Mannit : 2·9 Beryllat und
2. 4·2 Mannit : 2·9 Beryllat.

Bei Punkt 2 ergibt sich:

1. 1 Mol Mannit : 1·4 Mol Beryllat und
2. 0·98 Mol Mannit : 1·4 Mol Beryllat.

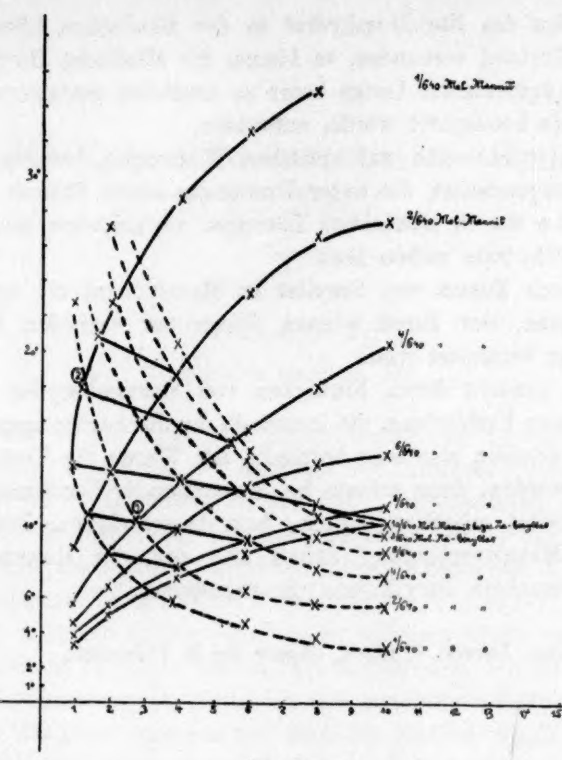


Fig. 3.

Die Differenzen lassen sich erklären durch die unvermeidlichen Ablesefehler und hauptsächlich durch die Vervielfachung dieses Fehlers bei der Umrechnung des beobachteten Drehwinkels auf das spez. Drehvermögen. Wenn auch Abweichungen erkenntlich sind, so lässt sich doch die Richtigkeit der Tendenz der Beobachtungskurven feststellen.

Die stark ausgezogenen Linien, welche die Werte der spez. Drehungsvermögen bei gleichen Molekularverhältnissen der beiden Komponenten verbinden, zeigen den allgemeinen Charakter, dass bei steigender Konzentration des Mannits (*k!*) das spez. Drehvermögen sinkt.

Schluss.

1. Der in wässeriger Lösung optisch inaktive Mannit wird durch Zusatz von alkalischen Berylliumlösungen in erheblichem Masse aktiviert (Linksdrehung).

2. Die Wirksamkeit der alkalischen Berylliumlösungen beruht auf dem in diesen Lösungen vorhandenen Beryllat.

3. Wäre das Berylliumhydrat in der alkalischen Lösung nur im kolloiden Zustand vorhanden, so könnte die alkalische Berylliumlösung gegenüber äquivalenter Lauge keine so erheblich gesteigerte Wirksamkeit, wie sie beobachtet wurde, aufweisen.

4. Es wurde eine auf optischen Messungen beruhende Arbeitsmethode ausgearbeitet, die unter Umständen einen Schluss auf die relative Stärke der in alkalischen Lösungen vorhandenen sauren amphoteren Metallhydrate ziehen lässt.

5. Durch Zusatz von Beryllat zu Mannit wird ein optischer Zustand erreicht, der durch weitern Zusatz der variablen Komponente nicht weiter verändert wird.

6. Es entsteht durch Einwirken von Natriumberyllat auf Mannit eine komplexe Verbindung, die innerhalb des Beobachtungsgebiets keine Hydrolyse erleidet, also sehr beständig ist. Würde die Verbindung hydrolysiert werden, dann müsste bei anwachsender Verdünnung die optische Aktivität erheblich sinken, bzw. verschwinden. Die komplexe Beryllium-Mannitverbindung ähnelt also den von Rosenheim und Itzig untersuchten Berylliumoxydicarbonsäuren.

München, Laborat. f. angew. Chemie der K. Universität.

Über das Hydrodiffusionsgesetz des Gemenges $KCl + NaCl$.

Von

W. S. Titow.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 13.)

1. In der letzten Zeit sind einige biologische Probleme hervorgehoben, deren Lösung von der Kenntnis der Diffusion der Salzgemenge abhängt, wie es P. Lasareff gezeigt hat[1]. Infolgedessen ist die Erforschung der Diffusion der Salzgemenge nicht nur in theoretischer[2], sondern auch in praktischer Hinsicht von Interesse geworden. Um diese Erforschung nach dem Vorschlag des Herrn Prof. Dr. P. Lasareff zu fördern, bemühte ich mich, zu untersuchen, bis zu welchem Grade von Genauigkeit das bekannte Ficksche Gesetz für die Diffusion von $KCl + NaCl$-Gemenge als eines Ganzen gültig ist. Die annähernde Gültigkeit dieses Gesetzes für das oben benannte und auch für $NaCl + Na_2SO_4$-Gemenge ist von J. Stephan nachgewiesen[3], indem er die bekannten Grahamschen Versuche[4] diskutiert. Wenn wir aber irgendein Diffusionsgesetz für ein Gemenge suchen, so stossen wir dabei auf die Frage, wie man diffundierende Massen messen soll: in Grammen oder in Grammäquivalenten der Gemengekomponenten; denn es besteht im allgemeinen keine Proportionalität zwischen den Grammzahlen und den Summen der Grammäquivalentzahlen. J. Stephan drückt die diffundierenden Massen in Grammen aus. Ich habe die Resultate der Grahamschen Versuche[5] in Grammäquivalenten ausgedrückt und die Stephansche Diskussion dieser Resultate wiederholt[6]. Dadurch bin ich zur Vermutung gekommen, dass das Ficksche Gesetz die Hydrodiffusion der

---

[1]) Biologische Zeitschrift (russisch) **2**, 165 (1911).

[2]) W. Nernst, Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 613 (1888).

[3]) Wiener Sitzungsber. II. Abt., **79**, 161 (1879).

[4]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

[5]) Loc. cit. S. 20 u. 21.

[6]) Siehe meine russische Publikation, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges., Physik. Abt., 1913.

Gemengelösungen genauer beschreiben kann, wenn die diffundierenden Massen in Grammäquivalenten ausgedrückt werden. Diese Vermutung entspricht ganz der wohlbekannten Tatsache, dass mehrere physikalisch-chemische Gesetzmässigkeiten leichter zutage treten und sich ausdrücken lassen, wenn die Massen nicht in Grammen, sondern in Grammäquivalenten ausgemessen werden. Also haben wir vor uns die Frage, bis zu welchem Grade das Ficksche Gesetz die Hydrodiffusionsfälle von Gemengelösungen beschreiben kann, wenn das diffundierende Gemenge in Summen der Grammäquivalente seiner Komponenten ausgedrückt wird.

2. Das Ficksche Gesetz lautet wie bekannt, dass:

$$ds = -k \frac{\partial C}{\partial t} \sigma \, dt \tag{1}$$

ist, wobei k die Diffusionskonstante und ds die Salzmenge, welche in der Zeit dt durch den Querschnitt σ des Diffusionszylinders hindurchwandert, wenn die Konzentration C nur längs der Zylinderachse x variieren kann, bedeuten. Es liege die Grundfläche des Diffusionszylinders in der horizontal geordneten yz-Ebene eines rechtwinkligen Koordinatensystems, und es sei die x-Achse der Zylinderachse parallel nach oben gerichtet. Zur Zeit $t = 0$ habe die Diffusionslösungskonzentration zwischen den Ebenen $x = 0$ und $x = h$ einen konstanten Wert C_0, und es befinde sich im Diffusiometer zwischen den Ebenen $x = h$ und $x = H$ $(H > h)$ reines Wasser, so dass die ganze Höhe der Flüssigkeitssäule H cm beträgt.

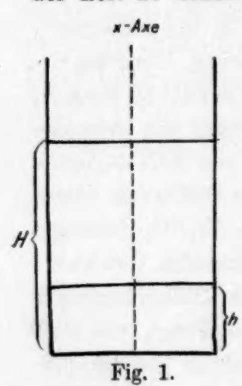


Fig. 1.

Wenn das Ficksche Gesetz gültig ist, so muss bekanntlich die Grösse C der Differentialgleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = k \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \tag{2}$$

genügen und wird durch folgende Fouriersche Reihe dargestellt:

$$C = C_0 \frac{h}{H} + 2 \frac{C_0}{\pi} \sum_{n=1}^{n \to \infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi h}{H} \cos \frac{n\pi x}{H} e^{-\frac{n^2\pi^2 kt}{H^2}}. \tag{3}$$

Durch Gleichung (3) und Gleichung:

$$S_{x_1}^{x_2} = \int_{x_1}^{x_2} C\sigma dx \tag{4}$$

können wir den Salzgehalt $S_{x_1}^{x_2}$ im Diffusiometer zwischen den Ebenen

$x = x_1$ und $x = x_2$ mit Hilfe einer neuen Fourierschen Reihe darstellen.

3. Es sei

$$\frac{h}{H} = \frac{1}{2}, \tag{5}$$

und teilen wir zur Zeit t die ganze Flüssigkeitssäule im Diffusiometer durch sieben Ebenen:

$$x = {}^1/_8 H, {}^2/_8 H, \ldots, {}^7/_8 H$$

in acht Schichten, deren Höhe ${}^1/_8 H$ ist. Wenn S_p den Salzgehalt in irgendeiner dieser acht Schichten bedeutet, so können wir die Gleichung (4) mit Hilfe der Gleichung (3) und bei Bedingung (5) so schreiben:

$$\left. \begin{array}{l} S_p = {}^1/_8 M + \frac{8M}{\pi^2} \sum\limits_{q=0}^{q \to \infty} \frac{1}{(2q+1)^2} \sin \frac{\pi(2q+1)}{2} \sin \frac{\pi(2q+1)}{16} \cdot \\ \cos \frac{\pi(2p-1)(2q+1)}{16} e^{-\frac{(2q+1)^2 \pi^2 k t}{H^2}} \end{array} \right\}, \tag{6}$$

wobei $p = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8$

ist. M bedeutet hier die ganze Menge des in das Diffusiometer eingeführten gelösten Körpers. Die Reihe in Gleichung (6) zeichnet sich durch grosse Konvergenz aus. Um diese Konvergenz zu illustrieren, nehmen wir an, dass $t = 2$ Tage, $k = 1$ qcm/Tag, $H = 6$ cm sind. Dann wird das erste Glied unter Σ gleich 0·1106, das zweite 0·000369 und das dritte 0·0000000209 sein. Beim Fortlassen aller Glieder unter Σ mit Ausnahme des ersten und zweiten kommen wir leicht zu folgenden Gleichungen:

$$S_1 + S_8 = S_2 + S_7 = S_3 + S_6 = S_4 + S_5 = {}^1/_4 M, \tag{7}$$

d. h. zu jeder Diffusionszeit t ist die Menge des gelösten Körpers für jedes Paar von Schichten, deren Indices vom Ende und Anfang der Reihe

1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8

gleich entfernt sind, eine konstante Grösse ${}^1/_4 M$.

4. Um zu sehen, bis zu welchem Grade von Genauigkeit die Gleichungen (7) während der Diffusion des $KCl + NaCl$-Gemenges sich verwirklichen, bediente ich mich des von Herrn The Svedberg und Andrea Andreen Svedberg benutzten Diffusiometers[1]. Ich war genötigt, nur die Ausmessung des Apparates zu vergrössern. In der soeben zitierten Arbeit kann man eine ausführliche Beschreibung des

[1] Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 145 (1911).

Apparats finden, dessen schematische Darstellung die Fig. 2 gibt. Ich führte in den Zylinder A ungefähr 80 ccm reines Wasser ein und schob die Pipette P durch den Zylinderdeckel so weit herunter, dass das Ende des Rohrs D auf dem Boden des Gefässes A ruhte. Dann saugte ich das Wasser in das Rohr D bis zum Dreiweghahn B auf und drehte diesen Hahn in eine solche Stellung, dass die untere, obere und seitliche Röhre D, E und F voneinander vollständig getrennt waren. Der so behandelte Apparat und die zu untersuchende Lösung in einer dünnwandigen Glasflasche wurden in ein ziemlich grosses Wasserbad gebracht, um die Temperaturdifferenzen auszugleichen. Nach einer Stunde wurde von der zu untersuchenden Lösung so viel in die Pipette P gegossen (bis zur Marke a), als Wasser vordem in den Zylinder A eingeführt (ungefähr 80 ccm), und der Hahn B, ohne den Apparat aus dem Wasser herauszunehmen, vorsichtig in eine solche Stellung gedreht, dass die Lösung aus der Pipette in das Diffusiometer unter das reine Wasser sehr langsam auszuströmen begann. Zur vollständigen Entleerung der Pipette P war ungefähr eine Stunde nötig.

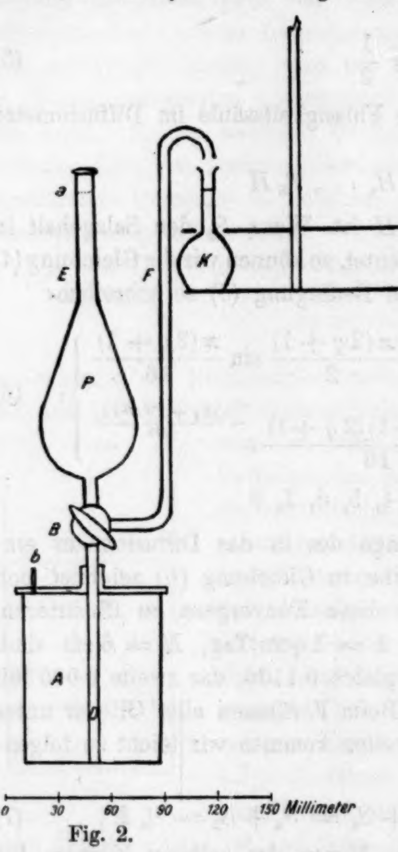


Fig. 2.

Nach Verlauf der geeigneten Zeit (zwei bis drei Tage), während der das Diffusiometer im Wasserbade ruhig stehen gelassen wurde, geschah die Trennung der Flüssigkeit im Diffusiometer in acht gleiche Schichten (je 20 ccm), ganz ähnlich wie es in der oben zitierten Svedbergschen Arbeit beschrieben ist. Zuerst wurde nämlich der Hahn B unter dem Wasser im Wasserbade vorsichtig so gedreht, dass die Röhren D und F in Verbindung kamen. Dann pressten wir mit Hilfe des Gasometers Luft durch das Rohr b in das Diffusiometer, und die Diffusionsflüssigkeit begann dadurch langsam längs des Seitenrohrs F zu steigen und in die

kleinen Kolben K einzutropfen. Diese kleinen Kolben standen auf einem besondern Stativ und wurden aufeinanderfolgend durch leichtes und schnelles Drehen dieses Stativs um seine Achse dem Ende des Seitenrohrs F zugeführt. 6 oder 7 Minuten waren nötig, um einen Kolben anzufüllen, also Minimum 42 Minuten zur völligen Trennung der Schichten. Die letzte Schicht blieb im Diffusiometer. Als Nullzeit nehme ich den Moment des Anfangs der Entleerung der Pipette P und als Ende der Diffusion den mittlern Moment zwischen Anfang und Ende der Schichtentrennung an. Infolgedessen endet die Diffusion in der ersten Schicht ungefähr um 20 Minuten früher und in der letzten um 20 Minuten später, als es dem für das Ende der Diffusion bestimmten Moment entspricht. Ich hatte sechs Diffusiometer, welche ihren Querschnitten nach sich nur wenig voneinander unterschieden. Die Höhe H der Flüssigkeitssäule, deren Inhalt den acht Kolben K gleich ist (ungefähr 160 ccm), hatte für unsere Diffusiometer folgende Werte:

$$H_{I} = 7{\cdot}102 \text{ cm}$$
$$H_{II} = 6{\cdot}891 \text{ „}$$
$$H_{III} = 6{\cdot}732 \text{ „}$$
$$H_{IV} = 6{\cdot}608 \text{ „}$$
$$H_{V} = 6{\cdot}025 \text{ „}$$
$$H_{VI} = 5{\cdot}970 \text{ „}$$

5. S_1' und S_8' seien die Stoffmengen, welche in der ersten und achten Schicht nach der Schichtentrennung enthalten sind. Da die erste Schicht um 20 Minuten früher und die achte um 20 Minuten später, als es dem für das Diffusionsende bestimmten Momente entspricht, so ist es klar, dass S_1' und S_8' von den in § 3 benannten Grössen S_1 und S_8 verschieden sind. Also haben wir zu schreiben:

$$S_1' = S_1 + \varDelta S_1, \quad S_8' = S_8 + \varDelta S_8 .$$

Wenn wir annehmen, dass:

$$\varDelta S_1 = \frac{\partial S}{\partial t} \varDelta t, \quad \varDelta S_8 = \frac{\partial S_8}{\partial t} \varDelta t \tag{8}$$

ist, wo $\varDelta t = 20$ Minuten ist, so ist es leicht, mit Hilfe der Gleichung (6) zu folgendem Ausdruck zu gelangen:

$$\varDelta S_1 + \varDelta S_8 = \frac{8\, Mk \varDelta t}{H} \sin \frac{\pi}{8} e^{-\frac{\pi^2 k t}{H^2}} . \tag{9}$$

Um nach dieser Formel $\varDelta S_1 + \varDelta S_8$ zu berechnen, genügt ein sehr annähernder Wert von k. Wir werden später sehen, dass es zulässig ist,

die $\Delta S_2 + \Delta S_7$, $\Delta S_3 + \Delta S_6$-Werte mit genügender Genauigkeit auf einem andern sehr einfachen Wege zu bestimmen.

6. Ein Teil der Diffusionsflüssigkeit, der zur ersten Schicht gehört, bleibt während der ganzen Diffusionszeit in dem untern Rohr D der Pipette, und deshalb ist die Diffusion in diesem Flüssigkeitsteil etwas verlangsamt, infolgedessen die erste Schicht sich an Diffusionsstoff etwas bereichert und jede andere etwas verarmt. Dieser perturbierende Einfluss des Rohrs D kann durch eine passende Auswahl des innern Durchschnitts des Rohrs genügend verringert werden.

Eine andere Perturbation der Stoffverteilung in den Schichten wird durch das Verfahren bei der Schichtentrennung selbst verursacht. Ein Teil der Flüssigkeit, die zu der ersten Schicht gehört, kann leicht in der Ecke zwischen dem Flächenmantel und der Grundfläche des Diffusionszylinders bleiben, und es entsteht dadurch eine Perturbation in allen Schichten; ein Teil der Flüssigkeit aus der Schicht p geht zur Schicht $p-1$ über. Wenn wir den Salzgehalt in diesem Teil durch δS_p bezeichnen, so können wir die perturbierte Verteilung des Stoffes in folgender Weise darstellen:

$$\left.\begin{array}{ll} \text{in der ersten Schicht} & S_1 - \delta S_1 + \delta S_2 \\ \text{in der zweiten Schicht} & S_2 - \delta S_2 + \delta S_3 \\ \dots\dots\dots\dots & \dots\dots \\ \text{in der siebenten Schicht} & S_7 - \delta S_7 = \delta S_8 \\ \text{in der achten Schicht} & S_8 - \delta S_8 + \delta S_1 \end{array}\right\}, \qquad (A)$$

Wir müssen annehmen, dass:

$$\delta S_1 > \delta S_2 > \cdots > \delta S_8$$

ist, und kommen durch die Ausdrücke (A) zum Schluss, dass die erörterte perturbierende Ursache den grössten Einfluss auf die achte Schicht und dabei in umgekehrter Richtung als auf die ersten sieben Schichten ausübt. In der Tat, der Stoffgehalt ist in den ersten sieben Schichten verkleinert und in der achten vergrössert, und diese Vergrösserung ist ihrem absoluten Betrag nach um ein ziemliches bedeutender als die Verkleinerung in den ersten sieben Schichten.

Wenn wir die vom Ende und Anfang der Kolumne (A) gleich entfernten Ausdrücke addieren, so bekommen wir folgende neue Ausdrücke (B):

$$\left.\begin{array}{l} S_1 + S_8 + (\delta S_2 - \delta S_8) \\ S_2 + S_7 - (\delta S_2 - \delta S_3) - (\delta S_7 - \delta S_8) \\ S_3 + S_6 - (\delta S_3 - \delta S_4) - (\delta S_6 - \delta S_7) \\ S_4 + S_5 - (\delta S_4 - \delta S_5) - (\delta S_5 - \delta S_6) \end{array}\right\}. \qquad (B)$$

Da die Werte in den Klammern immer positiv sind, so ist es leicht, zu sehen, dass die Perturbation der Summe $S_1 + S_8$ einerseits und die der Summen $S_2 + S_7$, $S_3 + S_7$ und $S_4 + S_5$ andererseits in den umgekehrten Richtungen geschehen: die Summe $S_1 + S_8$ vergrössert, die andern Summen aber verkleinern sich, und die Verkleinerung ist ihrem absoluten Betrag nach etwas geringer als die Vergrösserung der ersten Summe $S_1 + S_8$. Man muss noch bemerken, dass die erörterte Perturbation in A und B um so grösser wird, je geringer die Diffusionszeit t und die Höhe H sind.

7. Jetzt wollen wir sehen, bis zu welchem Grade die Gleichungen (7) im Falle der Diffusion von $^1/_2$-norm. KCl-Lösung sich verwirklichen. Genannte Lösung diffundierte in reines Wasser während 2·111 Tagen bei einer Temperatur, welche langsam von 17·0 bis auf 16·4° fiel. $H = 7{\cdot}102$ cm. Die Grössen $S_1, S_2, \ldots, S_8$ sind in ccm der zum Titrieren verwendeten 0·1-norm. $AgNO_3$-Lösung ausgedrückt. Das Titrieren wurde nach der Mohrschen Methode ausgeführt. Für $\Delta S_1 + \Delta S_8$ wurden 0·25 ccm gefunden. Eine solche Kleinheit der Summe $\Delta S_1 + \Delta S_8$ veranlasst anzunehmen, dass:

$$\left.\begin{aligned} \Delta S_1 + \Delta S_8 &= -(\Delta S_2 + \Delta S_7) \\ \Delta S_3 + \Delta S_6 &= \Delta S_4 + \Delta S_5 = 0 \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

ist, weil infolge der verspäteten Trennung der achten Schicht und der verfrühten der ersten Schicht die siebente und die zweite Schicht an Salzgehalt am meisten verarmen. Die Tabelle 1 enthält die unmittelbaren in ccm ausgedrückten Resultate der Titrierung, sowie auch die Summen und $^1/_4\,M$-Wert und Abweichungen der Summen vom $^1/_4\,M$-Werte.

Tabelle 1.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Summen und $^1/_4\,M$-Wert		Abweichungen der Summen vom $^1/_4\,M$-Werte
1	85·95	$S_1 + S_8 = 101{\cdot}84 - 0{\cdot}25 =$	101·59	+0·31
2	80·78	$S_2 + S_7 = 100{\cdot}88 + 0{\cdot}25 =$	101·13	−0·15
3	70·95	$S_3 + S_6 =$	101·10	−0·18
4	57·96	$S_4 + S_5 =$	101·32	+0·04
5	43·36	$^1/_4\,M =$	101·28	
6	30·15			
7	20·10			
8	15·89			

Die maximale Abweichung der Summen vom $^1/_4\,M$-Werte beträgt in dieser Tabelle nur 0·31% des $^1/_4\,M$. Eine solche Abweichung liegt ganz in den Grenzen eines Beobachtungsfehlers, welcher aus einer

fehlerhaften Anfüllung der Kolben bei der Schichtentrennung entsteht. Bei der Kolbenanfüllung ist es sehr leicht, um einen Tropfen sich zu versehen; möglich ist es auch, sich um zwei Tropfen zu irren, also beträgt der maximale Anfüllungsfehler für ein Kolbenpaar drei bis vier Tropfen. Da das Volumen eines Tropfens durchschnittlich 0·068 ccm beträgt (der innere Durchmesser des Seitenrohrs F beträgt 2 mm; um das Volumen des Tropfens zu verkleinern, wurden die äussern Teile am Ende des Rohrs F mit einer dünnen Paraffinschicht bedeckt), und die Titrierlösung umgefähr um $2^1/_2$ mal schwächer als die durchschnittliche Konzentration des KCl im Diffusiometer ist, so gibt der maximale erörterte Fehler bei der Anfüllung des Kolbenpaars bei der Titrierung einen Fehler von 0·51 bis 0·68.

Wir können nicht ausser acht lassen, dass die Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte in Tabelle 1 den Perturbationen, welche in den Ausdrücken B dargestellt sind, etwas ähnlich sind: die erste Abweichung ist positiv und übertrifft ihrem absoluten Betrag nach merklich die andern Abweichungen. Deshalb dürfen wir vermuten, dass die Abweichungen in Tabelle 1 grösstenteils aus den oben benannten Perturbationen B entspringen und nur zu einem sehr kleinen Teil durch andere Fehlerquellen verursacht werden. Wenn diese Vermutung richtig ist, so müssen die Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte um so grösser sein und um so mehr den Perturbationen B ähnlich werden, je geringer die Diffusionszeit t und die Höhe der Flüssigkeitssäule im Diffusiometer ist. Dass dies in der Tat der Fall ist, davon zeugt folgende Tabelle 2, welche die Resultate der Diffusion von $^1/_2$-norm. $NaCl$-Lösung während 1·7173 Tagen bei $H = 5·970$ cm darstellt. Die Temperatur stieg von 15·8 bis 16·2° an.

Tabelle 2.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$		Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	88·02	$S_1 + S_8 = 102·78 - 0·25 =$	102·53	+ 1·09
2	82·52	$S_2 + S_7 = 100·87 + 0·25 =$	101·12	— 0·30
3	72·48	$S_3 + S_6 =$	101·26	— 0·18
4	58·30	$S_4 + S_5 =$	100·88	— 0·56
5	42·58	$^1/_4 M =$	101·44	
6	28·78			
7	18·35			
8	14·76			

8. Um die verschiedenen $KCl + NaCl$-Gemenge zu bereiten, dienten eine $^1/_2$-norm. Lösung von KCl und eine ebensolche Lösung von $NaCl$.

Indem ich diese Ausgangslösungen selbst durch KCl-, bzw. $NaCl$-Zeichen benenne, kann ich alle von mir untersuchten Gemenge durch folgende Ausdrücke darstellen:

$$\left.\begin{array}{rcl} 100\ KCl & + & 0\ NaCl \\ 90\ \text{„} & + & 10\ \text{„} \\ 80\ \text{„} & + & 20\ \text{„} \\ 70\ \text{„} & + & 30\ \text{„} \\ 50\ \text{„} & + & 50\ \text{„} \\ 40\ \text{„} & + & 60\ \text{„} \\ 30\ \text{„} & + & 70\ \text{„} \\ 20\ \text{„} & + & 80\ \text{„} \\ 0\ \text{„} & + & 100\ \text{„} \end{array}\right\} \quad (C)$$

Die Zahlen 100, 90 usw. bis 0 bedeuten hier die Volumina in ccm der Ausgangslösungen von KCl und $NaCl$, welche zur Bereitung der 100 ccm der erörterten Gemengelösungen dienten. Die acht Portionen, in welche der ganze Inhalt des Diffusiometers am Ende des Versuchs sich getrennt hat, wurden nach der Mohrschen Methode mit 0·1-norm. $AgNO_3$-Lösung titriert. Die Volumina der titrierenden Silbernitratlösung, die zur vollen Füllung des Cl in den betreffenden Portionen der zu untersuchenden Gemengelösung nötig sind, sind natürlich den Summen der Grammäquivalente der Gemengekomponenten proportional.

9. Im nachstehenden führe ich einige Beispiele von Diffusion der $KCl + NaCl$-Gemenge an.

Tabelle 3.

Diffusion des 90 KCl + 10 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 17·0 bis auf 16·4°; t = 2·0909 Tagen; H = 6·8906 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4\,M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4\,M$-Werte
1	85·56	$S_1 + S_8$ = 101·94 − 0·25 = 101·69	+ 0·57
2	80·00	$S_2 + S_7$ = 100·56 + 0·25 = 100·81	− 0·31
3	70·65	$S_3 + S_6$ = 100·88	− 0·24
4	57·58	$S_4 + S_5$ = 101·09	− 0·03
5	43·51	$^1/_4\,M$ = 101·12	
6	30·23		
7	20·56		
8	16·38		

Tabelle 4.

Diffusion des 80 KCl + 20 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 17·0 bis auf 16·4°; t = 2·0625 Tagen; H = 6·782 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	85·19	$S_1 + S_8$ = 102·13 − 0·25 = 101·88	+ 0·38
2	80·22	$S_2 + S_7$ = 101·17 + 0·25 = 101·42	− 0·08
3	70·55	$S_3 + S_6$ = 101·38	− 0·12
4	57·71	$S_4 + S_5$ = 101·31	− 0·19
5	43·60	$^1/_4 M$ = 101·50	
6	30·83		
7	20·95		
8	16·94		

Tabelle 5.

Diffusion des 70 KCl + 30 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 17·0 bis auf 16·4°; t = 2·0347 Tagen; H = 6·6078 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	85·28	$S_1 + S_8$ = 102·18 − 0·25 = 101·93	+ 0·62
2	80·31	$S_2 + S_7$ = 101·21 + 0·25 = 101·46	+ 0·15
3	70·31	$S_3 + S_6$ = 101·09	− 0·22
4	57·40	$S_4 + S_5$ = 100·78	− 0·53
5	43·38	$^1/_4 M$ = 101·31	
6	30·78		
7	20·90		
8	16·90		

Tabelle 6.

Diffusion des 50 KCl + 50 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 18·2 bis auf 17·7°; t = 2·937 Tagen; H = 7·1024 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	80·94	$S_1 + S_8$ = 101·77 − 0·25 = 101·52	+ 0·41
2	76·34	$S_2 + S_7$ = 100·86 + 0·25 = 101·11	0·00
3	67·76	$S_3 + S_6$ = 100·91	− 0·20
4	56·53	$S_4 + S_5$ = 100·89	− 0·22
5	44·36	$^1/_4 M$ = 101·11	
6	33·15		
7	24·52		
8	20·83		

Tabelle 7.

Diffusion des 50 KCl + 50 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur stieg von 15·8 bis 16·2°; t = 2·0416 Tagen; H = 7·1024 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	88·75	$S_1 + S_8$ = 101·87 − 0·25 = 101·62	+ 0·42
2	83·26	$S_2 + S_7$ = 100·82 + 0·25 = 101·07	− 0·13
3	72·55	$S_3 + S_6$ = 100·79	− 0·41
4	58·56	$S_4 + S_5$ = 101·32	+ 0·12
5	42·76	$^1/_4 M$ = 101·20	
6	28·34		
7	17·56		
8	13·12		

Tabelle 8.

Diffusion des 40 KCl + 60 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur stieg von 15·8 bis 16·2°. t = 1·833 Tagen. H = 6·8906 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	89·95	$S_1 + S_8$ = 101·89 − 0·25 = 101·64	+ 0·30
2	84·30	$S_2 + S_7$ = 101·01 + 0·25 = 101·26	− 0·08
3	73·83	$S_3 + S_6$ = 101·03	− 0·31
4	59·06	$S_4 + S_5$ = 101·46	+ 0·12
5	42·40	$^1/_4 M$ = 101·34	
6	27·20		
7	16·71		
8	11·94		

Tabelle 9.

Diffusion des 40 KCl + 60 $NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 18·2 bis auf 17·7°. t = 2·9028 Tagen. H = 6·8906 cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	80·39	$S_1 + S_8$ = 101·70 − 0·25 = 101·45	+ 0·40
2	75·69	$S_2 + S_7$ = 100·74 + 0·25 = 100·99	− 0·06
3	67·65	$S_3 + S_6$ = 100·82	− 0·23
4	56·50	$S_4 + S_5$ = 100·93	− 0·12
5	44·43	$^1/_4 M$ = 101·05	
6	33·17		
7	25·05		
8	21·31		

Tabelle 10.

Diffusion des $30 KCl + 70 NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 18·2 bis auf 17·7°. $t = 2{\cdot}840$ Tagen. $H = 6{\cdot}732$ cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	80·19	$S_1 + S_8 = 101{\cdot}74 - 0{\cdot}25 = 101{\cdot}49$	+ 0·31
2	75·86	$S_2 + S_7 = 100{\cdot}94 + 0{\cdot}25 = 101{\cdot}19$	+ 0·01
3	67·58	$S_3 + S_6 = 101{\cdot}22$	+ 0·04
4	56·44	$S_4 + S_5 = 100{\cdot}82$	— 0·37
5	44·37	$^1/_4 M = 101{\cdot}18$	
6	33·64		
7	25·08		
8	21·65		

Tabelle 11.

Diffusion des $20 KCl + 80 NaCl$-Gemenges. Die Temperatur fiel von 18·2 bis auf 17·7°. $t = 2{\cdot}8694$ Tagen. $H = 6{\cdot}6078$ cm.

Nr. der Schichten	Titrierungs-resultate	Werte der Summen und $^1/_4 M$	Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte
1	80·15	$S_1 + S_8 = 102{\cdot}15 - 0{\cdot}25 = 101{\cdot}90$	+ 0·78
2	75·13	$S_2 + S_7 = 100{\cdot}71 + 0{\cdot}25 = 100{\cdot}96$	— 0·16
3	67·38	$S_3 + S_6 = 100{\cdot}75$	— 0·37
4	56·08	$S_4 + S_5 = 100{\cdot}88$	— 0·24
5	44·80	$^1/_4 M = 101{\cdot}12$	
6	33·37		
7	25·58		
8	22·00		

In diesem Diffusionsfalle wurde bemerkt, dass nach der Entleerung der Pipette die Flüssigkeit die ganze untere Röhre vom dem Hahn an bis zur Grundfläche des Diffusionszylinders einnahm, infolgedessen, wie ich am Anfang des § 6 gezeigt habe, der Salzgehalt in der ersten Schicht zu gross wurde.

10. Bei der Durchsicht der neun letzten Tabellen gelangen wir leicht zu folgenden Schlüssen:

1. Es ist sehr leicht, die Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte bis 0·6—0·5% von diesem Wert zu reduzieren, so dass diese Abweichungen die maximalen Fehler, welche aus der fehlerhaften Anfüllung der Kolben bei der Schichtentrennung entstehen, nicht übersteigen.

2. Die Abweichungen der Summen vom $^1/_4 M$-Werte sind fast immer den Perturbationen, welche in den Ausdrücken B dargestellt sind, ähnlich und lassen sich also durch diese Perturbationen, die

durch das Verfahren bei der Schichtentrennung verursacht werden, erklären.

Der allgemeine Schluss, zu welchem wir gelangt sind, ist folgender: wir können bei der Diffusion des $KCl + NaCl$-Gemenges keine solche Abweichung von dem Fickschen Gesetz finden, welche nicht durch Beobachtungsfehler sich erklären liessen. Aber die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes steht im Falle des Gemenges von $KCl + NaCl$ unter der Bedingung, dass die diffundierenden Massen durch Grammäquivalente oder durch ihnen proportionale Zahlen ausgedrückt werden. Diese Bedingung fehlt im Falle der Diffusion von reinem KCl oder reinem $NaCl$. Die hier zum Vorschein kommende Verschiedenheit bei der Anwendung des Fickschen Gesetzes auf die Diffusion von $KCl + NaCl$-Gemengen einerseits und auf die Diffusion reinen KCl oder $NaCl$ anderseits kann uns zur Vermutung führen, dass das Ficksche Gesetz im allgemeinen nicht die diffundierenden Massen, sondern die Zahl der diffundierenden Molekeln reguliert.

11. Wenn man die Grössen $S_1, S_2 \ldots S_8$ noch dazu zu benutzen wünscht, die Diffusionskoeffizienten k zu berechnen, so kann man in dem Ausdruck (6) unter dem Σ-Zeichen alle Glieder mit Ausnahme der ersten fortlassen und dadurch leicht folgende Gleichungen bekommen:

$$\left.\begin{aligned} &\frac{S_1 - {}^1\!/_8 M}{\cos\frac{\pi}{16}} = \frac{S_2 - {}^1\!/_8 M}{\cos\frac{3\pi}{16}} = \frac{S_3 - {}^1\!/_8 M}{\sin\frac{3\pi}{16}} = \frac{S_4 - {}^1\!/_8 M}{\sin\frac{\pi}{16}} = \frac{{}^1\!/_8 M - S_5}{\sin\frac{\pi}{16}} \\ &= \frac{{}^1\!/_8 M - S_6}{\sin\frac{3\pi}{16}} = \frac{{}^1\!/_8 M - S_7}{\cos\frac{3\pi}{16}} = \frac{{}^1\!/_8 M - S_8}{\cos\frac{\pi}{16}} = K. \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

K ist hier eine allgemeine Bezeichnung für jeden der acht gleichen Brüche. Wir können den Diffusionskoeffizient k mit Hilfe der Gleichung:

$$e^{\frac{\pi^2 k t}{H^2}} = \frac{8 M \sin\frac{\pi}{16}}{\pi^2 K} \quad (12)$$

berechnen, die leicht aus der Gleichung (6) erhalten wird. Über die Genauigkeit, mit welcher der Diffusionskoeffizient k zu bestimmen ist, werden wir nach der Konstanz der K-Werte urteilen.

12. In nachfolgender Tabelle 12 ist das Beispiel einer Berechnung des K-Werts für das $50\,KCl + 50\,NaCl$-Gemenge gegeben. Während der Diffusion dieses Gemenges fiel die Temperatur von 18·2 bis auf 17·7° herab; $H = 7{\cdot}1024$ cm; $t = 2{\cdot}937$ Tagen.

Tabelle 12.

Nr. der Schichten	Absoluter Betrag der Differenz ($S_p - {}^1/_8 M$)	K-Werte	Abweichungen der K-Werte vom Mittel
1	30·39	30·98	— 0·05
2	25·79	31·01	— 0·02
3	17·21	30·98	— 0·05
4	5·98	30·65	— 0·38
5	6·19	31·73	+ 0·70
6	17·40	31·32	+ 0·29
7	26·03	31·30	+ 0·27
8	29·72	30·30	— 0·73
	Mittel	31·03	

Für den mittlern K-Wert erhalten wir $31·03 \pm 0·14$, wo 0·14 der mittlere Fehler des Resultats ist. Für k erhalten wir (die Temperatur ist 18°):

$$k_{18} = 1·258 \pm 0·006,$$

wo 0·006 der wahrscheinliche Fehler des Mittelwerts ist.

Wir dürfen nicht ausser acht lassen, dass die Aufeinanderfolge der Zeichen + und — in der vierten Kolumne der letzten Tabelle 12 ganz dieselbe ist, wie sie die Perturbationen, welche in den Ausdrücken (A) dargestellt sind, verursachen können. Diese Perturbationen, wie wir in § 6 gesehen haben, vermindern die Grössen S_1, $S_2 \ldots S_7$ und vergrössern S_8, und wenn wir die Gleichungen (11) in Betracht ziehen, so ist es leicht, zu verstehen, dass die Abweichungen der Grösse K für die ersten vier Schichten negativ, für die fünfte, sechste und siebente positiv und für die letzte Schicht aufs neue negativ sein müssen. Der grosse Betrag der Abweichungen in der vierten und fünften Schicht erklärt sich dadurch, dass gerade für diese Schichten der absolute Betrag der Differenz $S_p - {}^1/_8 M$ zu klein ist. Der grosse Betrag der Abweichung in der letzten Schicht erklärt sich aber vollauf dadurch, dass, wie in § 6 gezeigt wurde, die Perturbationen infolge des Verfahrens bei der Schichtentrennung den grössten Einfluss auf die achte Schicht ausübt.

13. Alle von mir erhaltenen Diffusionskoeffizienten sind in folgender Tabelle 13 zusammengestellt.

Wir können die Zeilen 5 und 6 einerseits, 7 und 8 anderseits in umstehender Tabelle 13 dazu benutzen, die Temperaturkoeffizienten α mit Hilfe der Gleichung:

$$\alpha = \frac{k_{\tau_2} - k_{\tau_1}}{k_{\tau_1}(\tau_2 - \tau_1)}$$

zu berechnen. Wir erhalten nämlich aus den Zeilen 5 und 6 den Wert

Tabelle 13.

Nummer	Gemenge	Mittlere Temperatur τ während der Diffusion	Diffusionskoeffizient k_τ
1	$100\,KCl + 0\,NaCl$	16·7°	1·359 ± 0·010
2	90 „ + 10 „	16·7	1·331 ± 0·008
3	80 „ + 20 „	16·7	1·313 ± 0·008
4	70 „ + 30 „	16·7	1·288 ± 0·012
5	50 „ + 50 „	18·0	1·258 ± 0·006
6	50 „ + 50 „	16·0	1·202 ± 0·012
7	40 „ + 60 „	16·0	1·156 ± 0·011
8	40 „ + 60 „	18·0	1·219 ± 0·006
9	30 „ + 70 „	18·0	1·200 ± 0·009
10	30 „ + 70 „	16·0	1·141 ± 0·016
11	20 „ + 80 „	18·0	1·176 ± 0·009
12	0 „ + 100 „	16·0	1·052 ± 0·016

0·0233 und aus den Zeilen 7 und 8 den Wert 0·0272. Die Differenz zwischen diesen beiden Werten lässt sich ganz durch Beobachtungsfehler erklären, weil die benutzten Temperaturintervalle zu klein sind. Der mittlere Wert von 0·0233 und 0·0272 ist 0·0250, und wenig verschieden von den α-Werten, welche Öholm[1]) gefunden hat. Dieser Forscher fand für eine wässerige Lösung von reinem KCl den Wert 0·0235 und für eine solche von reinem $NaCl$ den Wert 0·0250. Der von mir erhaltene Wert 0·0250 bezieht sich auf die $50\,KCl + 50\,NaCl$- und $40\,KCl + 60\,NaCl$-Gemenge und unterscheiden sich von den Öholmschen Zahlen nicht mehr, als die Beobachtungsfehler dies ermöglichen. Daher gelange ich zur Vermutung, dass es für α keine Änderung ausser folgender gibt: α steigt von 0·0235 bis 0·0250 nach Massgabe der Vermehrung von $NaCl$ im Gemenge $KCl + NaCl$ an. Dieser Vermutung entsprechend, reduziere ich die ersten vier Diffusionskoeffizienten in Tabelle 13 auf 18° mit Hilfe der Zahl 0·0235, die zweiten vier mit Hilfe der Zahl 0·0242 und die dritten vier mittels der Zahl 0·0250. Die dadurch reduzierten Diffusionskoeffizienten sind in folgender Tabelle 14 zusammengestellt.

Wenn wir aus jedem Koeffizienten, der vor dem Zeichen KCl in den Gemengebenennungen C steht, und aus dem entsprechenden k_{18}-Komplexe bilden, so können wir diese Komplexe durch Punkte darstellen, wobei Zahlen 0, 10, 20 … 100 die Abszissen und die entsprechenden k_{18} die Ordinaten sind. Inden wir acht Punkte nach Willkür

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **50**, 309 (1904).

Tabelle 14.

Nummer	Gemenge	k_{18}
1	100 KCl + 0 $NaCl$	1·394 ± 0·011
2	90 „ + 10 „	1·371 ± 0·009
3	80 „ + 20 „	1·352 ± 0·009
4	70 „ + 30 „	1·327 ± 0·013
5	50 „ + 50 „	1·258 ± 0·007
6	50 „ + 50 „	1·259 ± 0·013
7	40 „ + 60 „	1·212 ± 0·012
8	40 „ + 60 „	1·219 ± 0·007
9	30 „ + 70 „	1·200 ± 0·010
10	30 „ + 70 „	1·198 ± 0·017
11	20 „ + 80 „	1·176 ± 0·010
12	0 „ + 100 „	1·105 ± 0·017

auswählen, und diese willkürlich ausgewählten Punkte zu 28 Paaren verbinden, bilden wir für jedes Paar den Quotienten:

$$\frac{\text{Ordinatendifferenz}}{\text{Abszissendifferenz}},$$

und nehmen wir mittlern Wert aller dieser Quotienten als einen Parameter a in der Gleichung irgend einer Geraden:

$$y = ax + b$$

an. Der Parameter b wird auch durch alle acht erwähnten Punkte bestimmt, und erhalten wir so die Gleichung:

$$y = 0{\cdot}00279x + 1{\cdot}120. \tag{13}$$

In der folgenden Tabelle 15 kann man sehen, um wieviel die y-Werte von den entsprechenden k_{18}-Werten sich unterscheiden, wenn x die Werte 0, 10, 20 ... 100 annimmt.

Tabelle 15.

x	y	k_{18}	Absoluter Betrag der Differenz ($k_{18} - y$)
0	1·120	1·105 ± 0·017	0·015
10	1·148	—	—
20	1·176	1·176 ± 0·010	0·000
30	1·204	1·200 ± 0·010	0·004
		1·198 ± 0·017	0·006
40	1·231	1·219 ± 0·007	0·012
		1·212 ± 0·012	0·019
50	1·259	1·259 ± 0·012	0·000
		1·258 ± 0·006	0·001
60	1·287	—	—
70	1·315	1·327 ± 0·013	0·012
80	1·343	1·352 ± 0·009	0·009
90	1·371	1·371 ± 0·009	0·000
100	1·399	1·394 ± 0·011	0·005

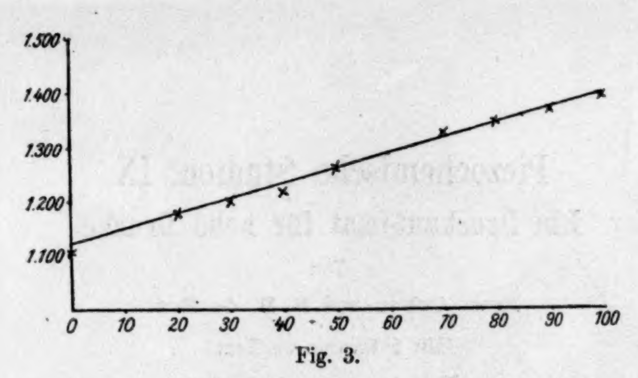


Fig. 3.

In der Fig. 3 sind die Geraden (13) und alle beobachteten Punkte abgebildet.

Beim Durchsehen der Tabelle 15 und der Fig. 3 bemerken wir, dass nur ein einziger Punkt von der Geraden abweicht, nämlich der Punkt für das $40\,KCl + 60\,NaCl$-Gemenge. Aber auch diese Abweichung ist so klein, dass sie die Möglichkeit nicht ausschliesst, durch irgend einen nicht vollkommen ausgeschlossenen Beobachtungsfehler ihre Erklärung zu finden.

14. Die in dieser Arbeit erhaltenen Resultate kann man in folgender Weise zusammenstellen:

1. Wir können für das $KCl + NaCl$-Gemenge keine solche Abweichung von dem Fickschen Gesetz finden, welche nicht durch Beobachtungsfehler sich erklären liessen.

2. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten des $KCl + NaCl$-Gemenges von der relativen anfänglichen Konzentration der Gemengekomponenten folgt dem geradlinigen Gesetz; nur für das $40\,KCl + 60\,NaCl$-Gemenge finden wir eine kleine Abweichung von diesem Gesetz.

Zum Schluss halte ich es für meine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. P. Lasareff für den Rat, mich mit der Frage nach der Gemengediffusion zu beschäftigen, und für seine Ratschläge während meiner Arbeit hier meinen wärmsten und tiefsten Dank auszusprechen.

Vorliegende Arbeit wurde in dem Lebedewschen physikalischen Laboratorium in Moskau ausgeführt. Die Existenzmittel werden diesem Laboratorium von drei hochgeachteten Stiftungen geliefert: vom Institut de Solvay, von der Ledenzowschen Gesellschaft und von der städtischen Universität zu Moskau (Schanjawsky-Stiftung). Allen diesen Stiftungen bin ich zu höchstem, achtungsvollem Dank verpflichtet.

Moskau, das Lebedewsche physikalische Laboratorium, Februar 1913.

Piezochemische Studien. IX.

Ein Druckautomat für hohe Drucke.

Von

Ernst Cohen und R. B. de Boer.

(Mit 5 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 13.)

Einleitung.

Beim Studium des Einflusses, den hohe Drucke auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen ausüben, sowie bei der Bearbeitung anderer Probleme, über die wir demnächst berichten werden, stellte sich heraus, dass es eine conditio sine qua non war, einen Apparat zu konstruieren, der uns in stand setzt, hohe Drucke innerhalb enger Grenzen beliebig lange Zeit konstant zu halten. Unseres Wissens existieren derartige Apparate nicht; wir haben es uns daher zur Aufgabe gestellt, eine solche Vorrichtung zu bauen. Da es speziell bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten nötig ist, den betreffenden Apparat ununterbrochen viele Tage und Nächte hindurch im Gange zu halten, haben wir auf die Betriebssicherheit des Ganzen, das nach dem Ingangsetzen sich selbst überlassen wird, grossen Wert gelegt. Fig. 1 stellt den Apparat dar; der Thermostat, der die Kompressionsbombe umgibt, wenn es sich um Versuche bei konstanter Temperatur handelt, ist hier nicht abgebildet.

Nachdem die betreffenden Apparate, deren jetzt seit einigen Jahren zwei in stetem Gebrauch sind, kein einziges Mal eine Störung gezeigt haben, wollen wir nachstehend deren Einrichtung eingehend beschreiben; wir bemerken dabei, dass die höchsten von uns benutzten Drucke 1500 Atm. sind, dass das verwendete Verfahren sich aber bei beliebig hohen Drucken benutzen lässt. Die Schwankungen des einmal eingestellten Drucks betragen etwa 1 $^0/_{00}$.

Bei dem Bau der Apparate hatten wir uns der intelligenten Beihilfe von Herrn J. W. de Groot, dem Chef-Mechaniker des van 't Hoff-Laboratoriums, zu erfreuen. Das ganze Instrumentarium (Fig. 1) setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

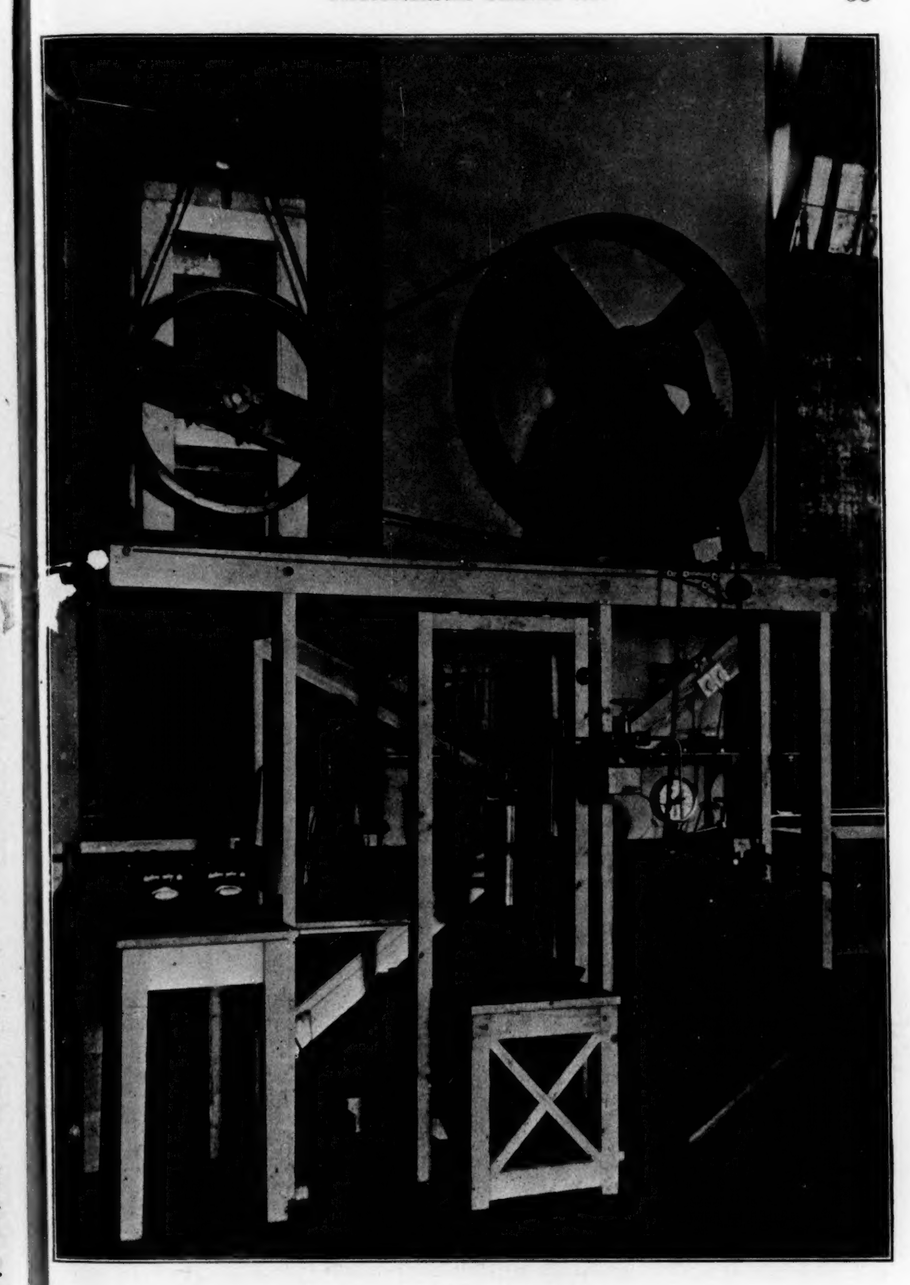


Fig. 1.

1. Die Kompressionspumpe (K. P.);
2. die Kompressionsbombe (K. B.);

3. der Druckautomat (D. A.);
4. der Thermostat.

1. Die Kompressionspumpe (K. P.).

Das zum Ausüben des Druckes verwendete Mineralöl wird der K. B. aus der K. P. zugeführt, die uns instand setzte, Drucke bis 1800 Atm. zu erzeugen. (Vgl. Piezochemische Studien I, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 [1909].) Dieselbe wurde in der in Fig. 2 abgebildeten Form von der Firma Schäffer und Budenberg in Magdeburg-Buckau geliefert.

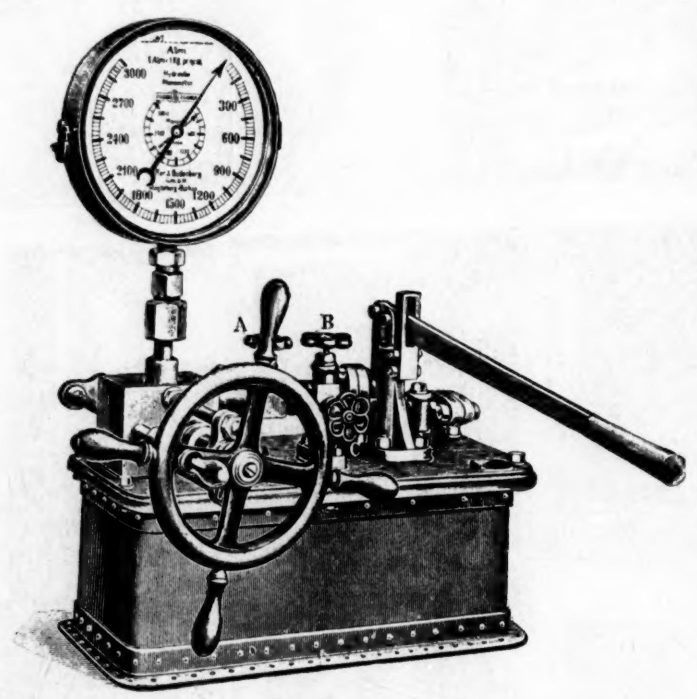


Fig. 2.

Wir ersetzten zu später zu beschreibenden Zwecken das Rad A durch ein Zahnrad AB (Fig. 5) (Durchmesser 37·5 cm) mit 40 Zähnen.

2. Die Kompressionsbombe (K. B.).

Dieser Teil des Apparats wurde ausführlich beschrieben in unsern P. S. I und VIII[1]). Es genügt deshalb an dieser Stelle auf die Ände-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909); **78**, 299 (1911).

rungen hinzuweisen, die wir an der K.B. angebracht haben, und die aus Fig. 3 ersichtlich sind.

Beim Einsetzen des Deckels (vgl. Piezochem. Studien VIII) beim Verschliessen der K.B. hält es schwer, die letzten Luftblasen aus dem Innern des Apparats zu entfernen. Um ein schnelleres Arbeiten zu ermöglichen, wurde die seitliche Stahlkapillare *BCDE* angebracht, die sich mittels des Hochdruckhahns *D* schliessen lässt. Nachdem der Apparat, welcher hohem Druck unterworfen werden soll, in die K.B. eingeführt und der Deckel aufgesetzt ist, pumpt man nunmehr so lange Öl in die K.B., bis dasselbe bei *E* auszufliessen anfängt. Sodann wird der Hahn *D* geschlossen. Im Vorübergehen sei hier bemerkt, dass die Stahlkapillare in vielen Fällen, z. B. bei der Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten unter Druck, einen sehr wesentlichen Teil der K.B. bildet.

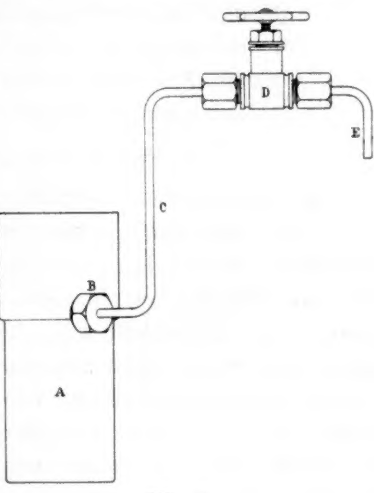


Fig. 3.

3. Der Druckautomat (D. A.).

Zunächst sei einiges über das Prinzip, das demselben zugrunde liegt, mitgeteilt.

Der Druck, welcher in der K.B. herrscht, wird von dem auf der K.P. aufgeschraubten Manometer (Fig. 2) angegeben. Sobald der Druck durch irgendwelchen Umstand sinkt, macht der Zeiger des Manometers (*P* in Fig. 4) Kontakt mit einem zweiten Zeiger *A*, der auf der Glasplatte des Manometergehäuses angebracht ist. Infolgedessen wird ein (Schwach-)Stromkreis geschlossen, in dem sich ein Relais (1) befindet. Dieses Relais schliesst einen zweiten (Schwach-)Stromkreis, in dem sich ein zweites Relais (2) befindet, und dieses betätigt ein drittes Relais (3), das den Strom der städtischen Zentrale (220 Volt, 6 Ampère) einschaltet. Letzterer setzt einen Elektromotor (1 P. S.) in Gang, dessen Bewegung mittels einer Transmission (vgl. Fig. 1) mit Kettenbewegung das Zahnrad *AB* (Fig. 1 oder 5) in Drehung versetzt. Infolgedessen wird der Stempel der D. P. in den Zylinder derselben hineingeschoben, und steigt der Druck in der K.B. Hat dieser seinen ursprünglichen Wert erreicht, so wird der elektrische Kontakt der Zeiger *P* und *A* im Manometer (in

Fig. 4) unterbrochen und infolgedessen der Elektromotor ausgeschaltet. Dieses Spiel wiederholt sich jedesmal, sobald der Druck in der K. B. um etwa 1‰ seines Betrags zurückgegangen ist. Im Zusammenhang mit Obigem setzt sich der Druckautomat aus folgenden Teilen zusammen:

a) Das Manometer mit Druckwage (D. W.);
b) ein Um-, bzw. Ausschalter für Schwachstrom;
c) drei Relais (1, 2 und 3);
d) der Elektromotor mit den Transmissionen;
e) das Sicherheitsläutewerk (S. L.).

a) Das Manometer mit Druckwage.

Das Manometer ist ein Bourdonsches Federmanometer (bis 2500 Atm.), das sich nach jedem Versuche mit der früher[1]) beschriebenen Druckwage eichen lässt. Da die Teilung der Manometerskala ziemlich grob war, ersetzten wir dieselbe durch eine neue, die auf photographischem Wege hergestellt war. Auch wurde auf dem Zeiger des Manometers eine feine Nadel angebracht, die gestattete, den Stand auf 1 bis 2 Atm. genau abzulesen. Bei der jedesmaligen Eichung des Manometers spielte die Genauigkeit der Ablesung keine Rolle: Es wurde mit der Druckwage derjenige Druck aufgesucht, bei dem die Zeiger A und P (Fig. 4) während des betreffenden Versuchs Kontakt machten. In dieser Weise spielen parallaktische Fehler gar keine Rolle.

Sehr wesentlich für das sichere Arbeiten des Apparats ist die Art und Weise, in der der elektrische Kontakt zwischen den Zeigern A und P funktioniert. Auf die Spitze von P ist ein kleines Platinblech gelötet, während A an seinem Ende die Montur eines Schraubbleistifts trägt. In diese Montur wurde ein dünner Bleistift geschoben, der den Kontakt mit dem Platinblech auf P herstellt. Wird der Kontakt in A und P durch Platinstifte bewirkt, so findet häufig ein gewisses Aneinanderkleben der Stifte statt. Diese Schwierigkeit wird gehoben, wenn der eine Platinstift durch einen Bleistift ersetzt wird.

b) Der Um-, bzw. Ausschalter.

Der Strom, der die sogleich zu beschreibenden Relais speist, wurde von einer kleinen Akkumulatorienbatterie geliefert, die ununterbrochen aus der Leitung der städtischen Zentrale beigeladen wurde. Der Um-, bzw. Ausschalter setzte uns instand, die Batterie in den Stromkreis ein- (bzw. aus-)zuschalten, einmal während der Strom durch den Kontakt (A — P) des Manometers ging, ein anderes Mal, ohne dass dieser sich betätigte. (Hierüber näheres weiter unten.)

[1]) Piezochem. Studien VII, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 257 (1910).

c) Die drei Relais 1, 2 und 3 (vgl. Fig. 4).

Ist der Strom, der den Kontakt am Manometerzeiger durchfliesst, nicht äusserst schwach, so tritt nach einiger Zeit ein, wenn auch geringes Verschmieren des Platins ein, und der Apparat arbeitet dann schlecht.

Es ist somit sehr wesentlich, einen äusserst schwachen Strom in diesem Stromkreise zu benutzen. Durch Einschaltung passender Wider-

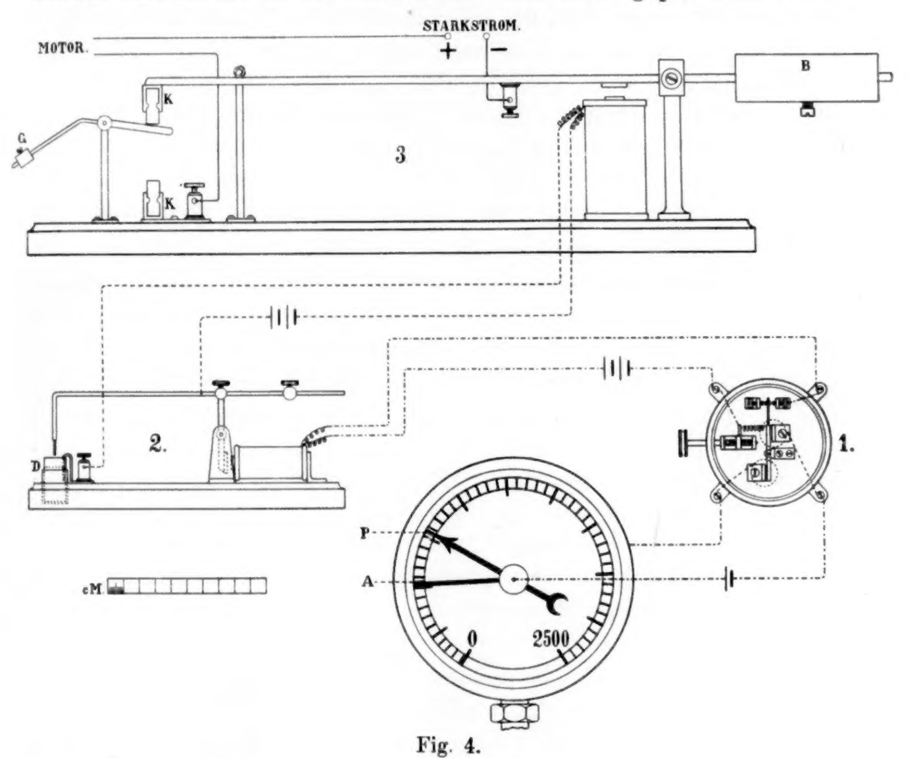


Fig. 4.

stände wurde dafür gesorgt. Das Relais (1) war dementsprechend ein Telegraphenrelais, welches äusserst empfindlich ist und zu seiner Betätigung nur **0·1** Ampère erfordert. Im Vorbeigehen sei bemerkt, dass sämtliche Relais, um Erschütterungen zu vermeiden, auf einem speziellen Brett, das an der Wand befestigt war, Aufstellung fanden. Das zweite Relais (2) wird von einem etwas stärkern Strom getrieben und von dem ersten Relais betätigt. Dieser zweite Apparat schaltet nun den Starkstrom der städtischen Zentrale ein.

Der Kontakt *D* im Relais 2 wird durch Berührung eines stärkern Graphitstifts mit dem Kohleplättchen *D* bewirkt, aber auch Quecksilber-

platinkontakte lassen sich in diesem Relais verwenden. Zur Konstruktion des Relais 3 ist folgendes zu bemerken: Der Starkstrom wird eingeschaltet, sobald die Kohleplatten *K* und *K* sich berühren. Da durch diese Kontaktstelle Ströme von 6 Ampère (bei 220 Volt) fliessen, sind Metallkontakte unbrauchbar.

Beim Ausschalten dieses Relais entsteht zwischen *K* und *K* ein kräftiger Lichtbogen. Um diesen zu löschen, ist zwischen *K* und *K* eine Schamotteplatte aufgestellt, die automatisch durch *K* fortgeschlagen wird, sobald die obere Kohle sich nach unten bewegt. Wird das Relais ausgeschaltet (die obere Kohle *K* wird dann durch das Gewicht *B* nach oben gedreht), so zieht das kleine Gewicht *G* die Schamotteplatte zwischen *K* und *K* und löscht den Lichtbogen.

d) Der Elektromotor mit den Transmissionen (vgl. auch Fig. 1).

Fällt der Druck in der K. B., so wird der Kontakt zwischen *P* und *A* im Manometer hergestellt (Fig. 4), die Relais treten in Wirkung, und der Elektromotor, dem der erforderliche Widerstand vorgeschaltet ist, läuft an. Die grosse Geschwindigkeit desselben (1700 Touren pro Minute) wurde mittels der Transmission, die, wie der Motor, auf einem etwa $2^1/_2$ m hohen Holzgerüste über der K. P. aufgestellt ist, herabgesetzt. Das grosse (hölzerne) Schwungrad hatte einen Durchmesser von 1·2 m. Dieses ist auf der Achse einer Winde[1]) angebracht, die ein kleines Kettenrad in Bewegung setzt. Eine schwere eiserne Kette, deren

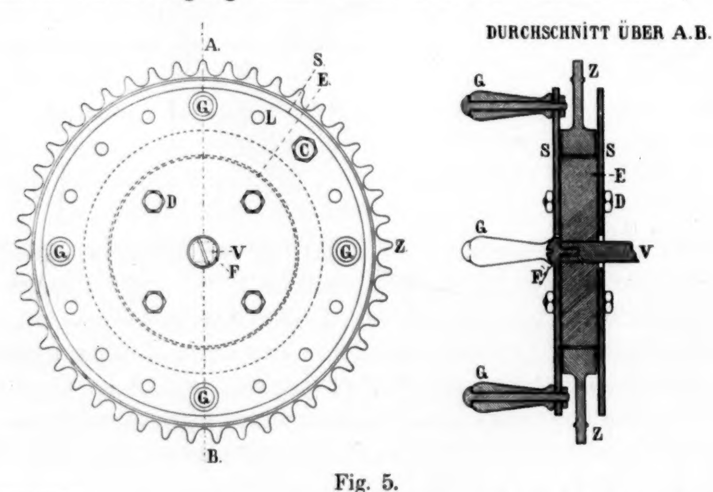


Fig. 5.

[1]) Wie dieselben im Handel zu haben sind. Auch eine Schnecke liesse sich zum Herabsetzen der Geschwindigkeit verwenden.

Glieder sich nach Belieben ein-, bzw. ausschalten liessen, setzt das grosse Kettenrad *AB* in (Fig. 5) in Bewegung. Dieses kann bei seiner Drehung nach Belieben die Schraube der D. P. mitnehmen oder nicht. Soll z. B. der Druck in der K. B. abgelassen werden, so schaltet man das Kettenrad aus und dreht an den Handeln *GG* die Schraube der K. P. zurück. Ein-, bzw. Ausschalten des Kettenrads wird bewirkt durch Einstecken (Herausziehen) eines eisernen Bolzens in eins (aus einem) der Löcher *L*.

e) Das Sicherheitsläutewerk (S. L.).

Um Zweck und Art der Wirkung desselben zu verstehen, denke man sich, dass ein Druckversuch längere Zeit (z. B. mehr als 12 Stunden) dauern soll. Ist innerhalb dieser Zeit durch die automatische Drehung des Kettenrades der Stempel der K. P. ganz in deren Zylinder eingeschraubt worden, so würde bei weiterer Drehung des Kettenrads, die infolge der automatischen Einschaltung des Elektromotors (beim Sinken des Drucks in der K. B.) eintreten würde, der ganze Apparat gesprengt werden, da mehrere hundert P. S. auf das Kettenrad wirken. Um einer derartigen Katastrophe vorzubeugen, benutzten wir folgende Vorrichtung: Sobald von der Schraube, die den Druck in der K. P. erzeugt, nur noch eine Windung freigeblieben ist, wird automatisch der Stromkreis vom Manometer zu den Relais unterbrochen und gleichzeitig ein Läutewerk eingeschaltet, das den Experimentator auf den Apparat aufmerksam macht. Durch die Unterbrechung des Stromkreises vom Manometer zum Relais Nr. 1 ist nunmehr der Motor ein für allemal ausgeschaltet, auch wenn *P* und *A* (Fig. 4) (durch Sinken des Drucks in der K. B.) dauernd Kontakt machen.

Zum Schlusse sei das Ingangsetzen des Apparats kurz beschrieben:

Nachdem die K. B. die erforderliche Temperatur angenommen hat (dieselbe befindet sich bei Versuchen, die bei konstanter Temperatur ausgeführt werden sollen, in dem früher[1]) beschriebenen, elektrisch geheizten Thermostaten), setzt man die Apparate, die dem Druck unterworfen werden sollen, ein, bringt den Deckel an Ort und Stelle und pumpt bei geöffnetem Hahne *D* (Fig. 3) mittels der Handpumpe (Fig. 2) so lange Öl in die K. B., bis dasselbe bei *E* (Fig. 3) in ununterbrochenem Strome ausfliesst. Sodann wird *D* geschlossen, sowie auch *C* in Fig. 2. Man dreht mit der Hand (an den Handeln *GG*, Fig. 5 rechts) das Rad, bis das Manometer den gewünschten Druck zeigt. Nunmehr wird durch Einsetzen des Bolzens *L* das Zahnrad *AB* (Fig. 5

[1]) Piezochem. Studien VIII, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 299 (1911).

links) eingeschaltet, und der Zeiger *A* mit *P* in Kontakt gebracht. Der Motor läuft einen Augenblick an, der erwünschte Druck stellt sich ein. Sodann wird der ganze Apparat sich selbst überlassen.

Soll der Druck (von 1 Atm. an) langsam auf den gewünschten Druck gebracht werden, so schaltet man den Um-, bzw. Ausschalter, von dem oben (S. 36) die Rede war, so ein, dass der Strom direkt durch das Manometergehäuse (nicht durch *A* und *P*) geht. Der Motor läuft an, und man lässt denselben im Gange, bis der gewünschte Druck erreicht ist. Sodann bringt man *A* mit *P* in Berührung und schaltet den Umschalter wieder in diese Stromleitung ein.

Zusammenfassung.

Es wurde ein Apparat beschrieben, der uns instand setzt, hohe Drucke (bis 1500 Atm.) beliebig lange Zeit mit Schwankungen von etwa 1 ‰ konstant zu halten.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium, im März 1913.

Piezochemische Studien. X.

Der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen. I.

Von

Ernst Cohen und R. B. de Boer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 4. 13.)

Einleitung.

Die Beantwortung der Frage, welchen Einfluss der Druck, unter welchem sich chemische Vorgänge in kondensierten Systemen abspielen, auf deren Geschwindigkeit ausübt, muss als ungemein wichtig bezeichnet werden. Abgesehen von dem Interesse, das die Kenntnis der Gesetze, die diesen Einfluss beherrschen, dem Chemiker bietet, dürfte es erst dann möglich sein, gewisse geologische Probleme zu lösen, wenn wir einen genauern Einblick in den Tatbestand in dieser Richtung gewonnen haben[1]. Es verlaufen ja die Vorgänge im Erdinnern unter ganz enorm hohen Drucken, und jeder Schluss auf diesem Gebiete scheint verfrüht, solange unsere Kenntnisse über den Einfluss des Drucks auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge so dürftig sind, wie es heute wohl noch der Fall ist. Wir beabsichtigen, in der vorliegenden Studie die Untersuchungen zu beschreiben, die wir in einem bestimmten Falle in der genannten Richtung ausgeführt haben; dabei soll in erster Linie die von uns ausgearbeitete Methodik, welche auch bei der Fortsetzung unserer Versuche benutzt werden wird, zur Beschreibung gelangen; die Erörterung, sowie eine Diskussion der erhaltenen Resultate wird sich derselben anschliessen.

1. Ältere Arbeiten.

Während die ersten Bemerkungen über den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn es sich um gasförmige Systeme

---

[1]) Bekanntlich lässt sich der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in gasförmigen Systemen in sehr einfacher Weise beschreiben: Bei einer Reaktion, an der sich n-Molekülgattungen beteiligen, verhalten sich die Geschwindigkeiten wie die $n-1^{ten}$ Potenzen der Drucke.

handelt, bereits aus dem Anfang des neunzehnten Jahrhunderts datieren [Biot[1]], sind Berthelot und Péan de St. Gilles[2]) wohl die ersten gewesen, die diesen Einfluss bei kondensierten Systemen näher ins Auge gefasst haben. Sie fanden, dass ein Druck von 50 bis 100 Atm. die Ätherifizierungsgeschwindigkeit des Äthylalkohols durch Essigsäure (bei 86 und 63°) nur so wenig beeinflusst, dass sie die Resultate ihrer Untersuchung so zusammenfassen: „en résumé, la pression agissant sur des systèmes liquides et dans des espaces remplis complètement, ou à peu près, n'exerce pas d'influence sensible“[3]).

Erst fünfundzwanzig Jahre später taucht das Problem aufs neue auf: in seinen „Études de Dynamique Chimique“[4]) trat van 't Hoff der Frage näher und stellte fest, dass die Zerfallsgeschwindigkeit der Dibrombernsteinsäure bei 100° durch eine Druckerhöhung von 6 Atm. nicht beeinflusst wird. Dass indes prinzipiell der Druck Einfluss ausüben muss, wurde von van 't Hoff bereits damals nachdrücklich betont.

Im Jahre 1892 veröffentlichte Röntgen[5]) eine kurze Mitteilung über den Einfluss des Drucks auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers durch verdünnte Salzsäure. Zweck dieser Arbeit, die einen mehr orientierenden Charakter hatte, war zu untersuchen, ob die durch Druck erzeugte Vergrösserung der Leitfähigkeit verdünnter Lösungen eine Folge sei einer vermehrten Dissoziation der gelösten Substanzen. Wenn der Dissoziationsgrad der Salzsäure durch Druck erhöht würde, so müsste die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers bei Anwendung dieser Säure sich bei höhern Drucken grösser ergeben als bei kleinern. Röntgens, wie gesagt, mehr qualitativen Versuche lieferten das merkwürdige Resultat, dass (bei etwa 500 Atm.) die Inversionsgeschwindigkeit durch Druck vermindert wird. Er deutet die Erscheinung dahin, dass durch die Druckzunahme die elektrolytische Dissoziation der Säure sich verkleinert hat, und infolgedessen die Reaktionsgeschwindigkeit, die bekanntlich der Konzentration der Wasserstoffionen proportional ist, abnimmt. Diese Annahme widerspricht indes andern Erscheinungen. Aus der von Planck[6]) abgeleiteten Formel für den Einfluss des Drucks auf

[1]) Gehlens Journ. **5,** 95 (1805); Gilberts Ann. **20,** 99 (1805).

[2]) Ann. Chim. Phys. [3] **64,** 1 (1862). Speziell S. 40ff.

[3]) Bei einem Drucke von 50 bis 100 Atm. war die Geschwindigkeit unter Druck bei 63°) etwa 1% geringer als diejenige bei 1 Atm. Man beachte, dass es sich hier um semi-quantitative Messungen handelt.

[4]) Amsterdam 1884, S. 42ff. van 't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, Amsterdam-Leipzig 1896, S. 31ff.

[5]) Wied. Ann. **45,** 98 (1892).

[6]) Wied. Ann. **32,** 462 (1887).

das Gleichgewicht ergibt sich, dass die Dissoziationskonstante durch Druckerhöhung zunimmt, wenn der Dissoziationsvorgang von einer Volumverminderung begleitet ist: dies ist allgemein der Fall. Aber auch die z. B. von Fanjung[1]) ermittelte Leitfähigkeit unter Druck führt auf das gleiche Ergebnis. Zwar ist die Zunahme der Dissociation bei einer starken Säure bei hohem Druck gering, aber man sollte eher eine Beschleunigung der Reaktion erwarten, als eine Verzögerung, da ja die Konzentration der Säure durch die Kompression zunimmt.

Chroustchoff[2]) erhob auf Grund der Resultate Röntgens Einwände gegen die Theorie der elektrolytischen Dissociation[3]), während Tammann[4]) die Richtigkeit der Röntgenschen Versuche bezweifelte und die Vermutung aussprach, die Unterschiede der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten seien durch Temperaturschwankungen bedingt. Wir werden später sehen, dass dies tatsächlich nicht der Fall ist.

Rothmund[5]) führte dann später die Versuche über die Zuckerinversion unter Druck weiter, indem er den Einfluss in kleinern Druckintervallen untersuchte und dabei auf das Konstanthalten der Versuchstemperatur (auf etwa 0·1°) mehr Sorgfalt verwendete. Da er den Druck nur bis 500 Atm. steigerte, glaubt er, die Temperaturerhöhung infolge der Kompression nicht berücksichtigen zu müssen: „denn dieselbe beträgt bei Zimmertemperatur für einen Druck von 500 Atm. nur etwa 0·5°, und diese Temperaturdifferenz ist nach etwa 10 Minuten ausgeglichen; es kommt natürlich nur die Temperaturerhöhung bei der ersten Kompression in Betracht".

Als Korrektion wurde nur die Kompressibilität der betreffenden Zuckerlösung (20%) in Betracht gezogen, da die Konzentration der verwendeten Säure (nach dem Vermischen mit dem gleichen Volumen 40% Zuckerlösung war die Säure 1-norm.) durch die Kompression vermehrt wird. Rothmund benutzte zur Berechnung den Kompressibilitätskoeffizienten des reinen Wassers (0·000046), um die gefundene Inversionskonstante auf die normaler Säure zu reduzieren.

Die betreffenden Lösungen wurden jedesmal nach Ablassen des Drucks im Laurentschen Halbschattenapparat untersucht, nachdem die Reaktion durch Zusatz von Natriumacetat momentan unterbrochen war.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **14**, 673 (1894).

[2]) Introduction à l'étude des équilibres chimiques. Paris 1894, S. 248ff.

[3]) Vgl. Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 16 (1896).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **17**, 727 (1895).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 168 (1896); Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1896, S. 25.

Um möglichst vergleichbare Zahlen zu erhalten, speziell aber um den Einfluss kleiner Temperaturschwankungen zu eliminieren, wurde jedesmal ein Parallelversuch ohne Anwendung von Druck ausgeführt, indem in dem Wasserbade, in welchem sich die Kompressionsbombe befand, auch eine Versuchsröhre mit dem nämlichen Zucker-Säuregemisch aufgestellt wurde. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 1, 2 und 3 zusammengestellt.

Tabelle 1.

20 % Zucker, normale Salzsäure.

Temperatur 16°.

Druck 1 Atm.		Druck 250 Atm.	
Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$	Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$
156	1713	118	1696
210	1693	193	1714
396	1708	383	1675
492	1694	483	1652
Mittel	1702	Mittel	1684
		Korr.	1664

Tabelle 2.

20 % Zucker, normale Salzsäure.

Temperatur 15°.

Druck 1 Atm.		Druck 500 Atm.	
Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$	Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$
113	1415	89	1366
202	1425	166	1376
262	1415	254	1348
Mittel	1418	Mittel	1362
		Korr.	1331

Tabelle 3.

20 % Zucker, normale Salzsäure.

Temperatur 15°.

Druck 1 Atm.		Druck 500 Atm.	
Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$	Zeit in Min.	$k \cdot 10^6$
88	1397	76	1375
151	1426	175	1372
202	1420	Mittel	1373
Mittel	1414	Korr.	1342

Rothmund schliesst aus diesen Versuchen, dass in voller Übereinstimmung mit den Beobachtungen Röntgens die Inversionsgeschwindigkeit durch Erhöhung des Drucks vermindert wird, und zwar um

etwa 1 °/₀ pro 100 Atm. Wenn diese Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit einer Verminderung der Stärke der Säure durch den Druck zuzuschreiben wäre, so müsste sich die gleiche Erscheinung bei allen Reaktionen zeigen, die durch Säuren katalytisch beschleunigt werden.

Die von Rothmund ausgeführte Untersuchung über den Einfluss des Drucks auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Methyl- und Äthylacetats durch verdünnte Salzsäure, bzw. Salpetersäure lieferte indes als Resultat, dass in diesen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zunahme des Drucks steigt, und zwar um etwa 20 °/₀ pro 500 Atm.

Über die Korrektionen, die bei den Versuchen mit Äthylacetat anzubringen sind, schreibt Rothmund: „An den Konstanten müssen eigentlich zwei Korrektionen angebracht werden: eine, wie oben, wegen der Kompression der Lösungen und eine zweite, die wir bei den obigen Versuchen vernachlässigen konnten, wegen der Zeit, während welcher der Zylinder zum Zweck der Messung geöffnet war. Ich habe mich jedoch überzeugt, dass sich die beiden Korrektionen bis auf wenige Einheiten der vierten Dezimale aufheben, und es deshalb unterlassen, sie anzubringen.“ Wir glauben nicht, dass dieses Vorgehen ohne weiteres zulässig ist. Die Kompressibilitätskoeffizienten der verwendeten Lösungen sind nicht bekannt, dürften aber ziemlich beträchtlich sein, und was mehr sagt, in ausgesprochener Weise vom Druck abhängen, da bekanntlich $\frac{d\beta}{dp}$ um so grösser ist, je grösser β selbst ist. Neue Versuche in dieser Richtung haben wir denn auch geplant.

Tabelle 4 enthält eine Übersicht über die von Rothmund erhaltenen Versuchsergebnisse beim Äthylacetat (5 °/₀, verseift mit Salzsäure 1-norm.). Die Versuchstemperatur war 14°.

Tabelle 4.

Druck 1 Atm. $k.10^6$	$k.10^6$	
1079	1109	100 Atm.
1068	1144	200 „
1079	1197	300 „
1084	1260	400 „
1079	1290	500 „

„Die Konstanten wachsen annähernd linear mit dem Druck, indes schliesst sich eine Exponentialformel den Beobachtungen etwas besser an. In der folgenden Tabelle (5) stehen in der ersten Spalte die Drucke, in der zweiten die beobachteten h (Verhältnis zwischen k_1 und k_p),

unter ber.$_1$ die nach der linearen Formel $h = 1 + b_1 p$, unter ber.$_2$ die nach der Formel $\log h = b_2 p$ berechneten Werte von h. In beiden Fällen ist die Konstante aus dem Wert für 300 Atm. bestimmt. Es ist dann $b_1 = 0{\cdot}000368$, $b_2 = 0{\cdot}000151$."

Tabelle 5.

p	h beob.	h ber.$_1$	Diff.	h ber.$_2$	Diff.
100	1·028	1·037	— 9	1·035	— 7
200	1·071	1·074	— 3	1·072	— 1
300	1·110	(1·110)	—	(1·110)	—
400	1·163	1·147	+ 16	1·149	+ 14
500	1·195	1·184	+ 11	1·187	+ 8

Rothmund fährt nun weiter fort: „Wie man sieht, stimmen die nach der zweiten Formel berechneten h etwas besser mit den beobachteten überein, jedoch kann man natürlich bei dem verhältnismässig geringen Umfang des durchmessenen Intervalls keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln treffen."

Im Vorbeigehen sei hier bemerkt, dass sich unseres Erachtens aus der Tabelle 4 und 5 keineswegs ein lineares Ansteigen der Konstanten mit dem Druck entnehmen lässt. Es wurde nun weiter festgestellt, dass der Einfluss des Drucks sich nicht durch den Einfluss desselben auf die Neutralsalzwirkung erklären lässt, ferner, dass Änderung der Konzentration der Säure, bzw. des Esters praktisch das Verhältnis $h = \frac{k_1}{k_p}$ nicht ändert, ausserdem aber, dass normale Salpetersäure sich wie normale Salzsäure verhält.

Auf die Diskussion dieser Resultate, die Rothmund seinen Versuchen anschliesst, werden wir später zurückzukommen haben.

Die letzte Untersuchung, die sich mit dem Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen befasst, ist die von Stern[1]), welche aus dem Jahre 1896 datiert. Auch dieser studierte den Verlauf der Inversion unter hohem Drucke. Während er nur bei einem Drucke (500 Atm. nominell) arbeitete, änderte er die Konzentration der Säure, des Zuckers und der Temperatur in weiten Grenzen und zog eine Anzahl verschiedener Säuren in den Kreis seiner Untersuchung. Wie bei Rothmunds Messungen wurde neben jedem Versuch unter Druck ein Parallelversuch bei 1 Atm. ausgeführt. Stern erörtert auch den Einfluss der Kompressions- (bzw. Dilatations-)wärme und glaubt, denselben weiter nicht in Rechnung bringen zu müssen. Der

[1]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

Versuch, den er als Belege für diese Auffassung anführt, ist indes unseres Erachtens nicht beweisend, so dass unentschieden bleibt, ob das befolgte Verfahren nach dieser Richtung nicht gewisse Fehler in der Inversionskonstante bedingt. Sein Zahlenmaterial ist zu gering, um hierauf quantitative Betrachtungen zu begründen.

Im Anschluss an unsere spätern Ausführungen erscheint es wichtig, bei der Art und Weise, in der Stern seine Versuche berechnete, bzw. bei der Anordnung derselben einen Augenblick zu verweilen. Nachdem die etwa 40°/₀ige Zuckerlösung mit der betreffenden Säurelösung vermischt war, wurde mit einem Teile derselben das Druckgefäss gefüllt (Lösung B) und dasselbe in den Kompressionszylinder eines Cailletetschen Apparats gebracht. Der Rest der Lösung (Lösung A) wurde dicht neben dem Kompressionszylinder in den Thermostaten gehängt. Sodann wurde der Druck erhöht; von diesem Moment ab wurden die Lösungen also verschieden schnell invertiert. Nach einer bestimmten Zeit wurde der Druck abgelassen und die Lösung B in den Polarisationsapparat gebracht. Da die Reaktion während der Beobachtung fortschritt, wurde zunächst Lösung A, dann Lösung B, dann wieder A, dann noch einmal B und zum Schluss wieder A in das Polarisationsrohr gebracht. Für jede einzelne Lösung wurden während 4 Minuten sechs Einstellungen gemacht und diese, sowie die mittlere Zeit, zu welcher sie gemacht wurden, legte er den Berechnungen zugrunde. Die Berechnung selbst wurde folgendermassen ausgeführt: Ist die ursprünglich (zur Zeit $t = 0$) vorhandene Menge Rohrzucker gleich A, die zur Zeit t invertierte gleich x, so gilt bekanntlich:

$$k = \frac{1}{t}\, l \cdot \frac{A}{A-x}\,.$$

Bezeichnet man ferner die zur Zeit t vorhandene Drehung mit α (gerechnet vom Nullpunkt aus positiv für Rechtsdrehung, negativ für Linksdrehung), mit α_0 die ursprüngliche Rechtsdrehung der Lösung, mit α_∞ die Linksdrehung der völlig invertierten Lösung, so ist α die Differenz der Rechtsdrehung der zur Zeit t noch vorhandenen Rohrzuckermenge und der Linksdrehung der bereits invertierten Menge, also:

$$\alpha = \frac{A-x}{A}\,\alpha_0 - \frac{x}{A}\,\alpha_\infty,$$

$$x = \frac{A(\alpha_0 - \alpha)}{\alpha_0 + \alpha_\infty},$$

$$k = \frac{1}{t}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha + \alpha_\infty}\,.$$

Nach dieser Formel wurde die Inversionskonstante der Lösung, welche bei 1 Atm. verblieb, berechnet.

Stellen wir uns den Verlauf der Inversion der beiden Lösungen A und B ohne und mit Überdruck durch zwei Kurven dar, so erhalten wir nebenstehende schematische Zeichnung (Fig. 1), in der die Drehungswinkel als Ordinaten, die Zeiten als Abszissen eingetragen sind. Während der Zeit (t) bleiben die Lösungen zusammen. Während der Zeit $t - (t)$ steht die Lösung B unter Druck, die Lösung A nicht. Für erstere gilt eine andere Inversionskonstante als für die zweite. Von der Zeit t ab hat dieselbe für beide Lösungen wieder denselben Wert. Die Kurve für die Lösung B verläuft also nach der Druckerniedrigung so, als wenn die Inversion mit einer Verspätung τ angefangen hätte.

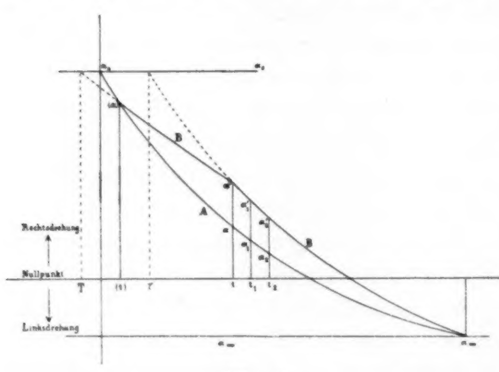


Fig. 1.

Beobachtet sind nun für die Kurven:

$$A \text{ die Werte } \alpha_1\, \alpha_2\, (t)\, t\, t_1\, t_2,$$
$$B \;\;\text{,,}\;\;\;\; \text{,,} \;\; \alpha_1'\, \alpha_2'\, (t)\, t\, t_1\, t_2.$$

Bekannt aus dem Gehalte sind für beide α_0 und α_0'. Für A gelten die Gleichungen:

$$k_1 = \frac{1}{t_1}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_1 + \alpha_\infty} = \frac{1}{t_2}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_2 + \alpha_\infty}, \tag{1}$$

aus denen k doppelt bestimmt werden kann. Ausserdem ist:

$$k_1 = \frac{1}{(t)}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{(\alpha) + \alpha_\infty}. \tag{2}$$

Für die Kurve B gilt zwischen den Abszissen t und ∞:

$$k_1 = \frac{1}{t_1 - \tau}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_1' + \alpha_\infty} = \frac{1}{t_2 - \tau}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_2' + \alpha_\infty}, \tag{3}$$

welche den Wert τ doppelt liefern. Weiter ist auch:

$$k_1 = \frac{1}{t - \tau}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha' + \alpha_\infty}. \tag{4}$$

Für den Teil der Kurve zwischen B und den Abszissen (t) und t gelten die Gleichungen:

$$k_p = \frac{1}{(t) + T}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{(\alpha) + \alpha_\infty} = \frac{1}{t + T}\, l \cdot \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha' + \alpha_\infty}, \tag{5}$$

aus welchen sich mit Hilfe von (2) und (4) ergibt:

$$k_p = k_1\left(1 - \frac{\tau}{t - (t)}\right). \tag{6}$$

Für Lösungen, bei denen eine Beschleunigung der Inversion unter Druck beobachtet wird, erhält man:

$$k_p = k_1\left(1 + \frac{\tau}{t - (t)}\right). \tag{7}$$

Da wir später auf die Resultate der Sternschen Untersuchung zurückgreifen werden, geben wir dieselben hier in den Tabellen 6, 7 und 8 wieder.

Tabelle 6.

z	m	θ	p	$t-(t)$	$k_1 . 10^5$	$k_p . 10^5$	Δk
			Salzsäure.				
23·29	3·04	15·0°	524	25m	3812·6	3327·6	—12·73
23·51	2·015	15·0	524	35	1332·6	1202·1	— 9·81
23·43	1·015	15·0	524	1h 38	356·99	329·13	— 7·81
23·38	0·501	15·0	522	3 16	131·05	121·47	— 7·31
23·38	0·501	15·0	510	3 18	132·93	123·20	— 7·32
23·40	0·100	15·0	495	15 0	20·006	18·673	— 6·68
23·40	0·00985	15·0	500	38 19	1·7655	1·6695	— 5·45
			Schwefelsäure.				
23·31	2·560	15·0°	524	2h 1m	755·54	697·75	— 7·65
23·33	1·923	15·0	519	2 21	355·30	332·73	— 6·35
23·39	0·971	15·0	510	5 42	141·87	134·97	— 4·38
23·43	0·485	15·0	514	6 52	62·495	60·863	— 2·61
23·40	0·0931	15·0	516	18 16	12·048	11·817	— 1·92
			Oxalsäure.				
21·20	1·810	15·3°	508	16h 29m	45·887	44·089	— 3·88
23·39	0·999	15·2	512	17 0	27·883	26·917	— 3·47
23·37	0·501	15·2	510	22 59	16·440	15·870	— 3·48
			Phosphorsäure.				
23·42	4·723	15·1°	510	7h 17m	56·500	57·740	+ 2·19
22·48	2·081	15·0	510	4 13	22·674	23·607	+ 4·11
22·48	2·081	15·0	510	7 34	22·621	23·606	+ 4·36
22·94	1·059	15·0	512	21 6	12·872	13·550	+ 5·27
23·37	0·516	15·0	513	24 53	7·374	7·827	+ 6·15
			Essigsäure.				
23·47	4·790	15·0°	519	25h 19m	1·769	1·822	+ 3·0
23·28	0·503	15·0	517	37 21	0·4776	0·5311	+11·20

Tabelle 7.

z	m	θ	p	$t-(t)$	$k_1 . 10^5$	$k_p . 10^5$	Δk
			Salzsäure.				
23·38	0·501	15·0°	522	3h 16m	131·05	121·47	— 7·31
10·50	0·501	15·0	514	2 15	119·05	109·85	— 7·75
5·157	0·501	15·0	510	3 6	106·83	98·892	— 7·57
			Phosphorsäure.				
22·94	1·059	15·0°	512	21h 6m	12·872	13·550	+ 5·27
10·53	1·059	15·0	519	22 40	11·406	12·227	+ 7·20
5·03	1·065	15·0	517	22 20	11·684	12·616	+ 7·99

Tabelle 8.

z	m	θ	p	$t-(t)$	$k_1 . 10^5$	$k_p . 10^5$	Δk
			Salzsäure.				
23·38	0·501	15·0°	522	3h 16m	131·05	121·47	— 7·31
23·26	0·504	25·4	514	2 8	617·77	571·68	— 7·47
			Schwefelsäure.				
23·43	0·485	15·0°	514	6h 52m	62·495	60·863	— 2·61
23·43	0·485	26·0	500	6 30·5	310·77	301·02	— 3·14
			Oxalsäure.				
23·37	0·501	15·2°	510	22h 59m	16·440	15·870	— 3·48
23·37	0·501	26·0	514	7 12	77·342	76·028	— 1·79
			Phosphorsäure.				
23·37	0·516	15·0°	513	24h 53m	7·374	7·827	+ 6·15
23·37	0·516	25·0	510	9 14	33·360	35·023	+ 4·99
			Essigsäure.				
23·28	0·503	15·0°	517	37h 21m	0·4776	0·5311	+11·20
23·28	0·503	25·9	512	11 18	2·589	2·383	+ 7·95

Tabelle 6 gibt die Inversionskonstanten k_1 (bei 1 Atm) und k_p bei dem Drucke von p Atmosphären von Lösungen, die ungefähr denselben Zuckergehalt, aber verschiedene Mengen Säure enthalten.

Tabelle 7 enthält diese Konstante von Lösungen von verschiedener Zuckerkonzentration und von nahezu gleichem Säuregehalt.

In Tabelle 8 sind die Konstanten k_1 und k_p für zwei verschiedene Temperaturen zusammengestellt.

In Spalte 1 ist der Zuckergehalt angegeben, z g in 100 ccm Lösung.

Spalte 2 enthält den Molekulargehalt an Säure, m bedeutet also die Anzahl g-Äquivalente pro Liter.

Spalte 3 gibt die Temperatur θ während des Versuchs.

Spalte 4 den Druck p in Atm.

Spalte 5 die Zeit $t - (t)$, während welcher die Druckerhöhung andauerte.

Spalte 6 enthält die Inversionskonstante $k_1 . 10^5$ bei Atmosphärendruck.

Spalte 7 die Inversionskonstante $k_p . 10^5$, bei dem in Spalte 4 angegebenen Druck p.

Die Spalte 8 endlich enthält die Differenz der beiden Inversionskonstanten Δk in Prozenten von k_1.

Aus Tabelle 6 ergibt sich: Die Inversionsgeschwindigkeit von allen Lösungen, welche auf 100 ccm ca. 23 g Rohrzucker und verschiedene Mengen HCl, H_2SO_4 und $C_2O_4H_2$ enthalten, wird durch Zunahme des äussern Drucks von 1 auf 500 Atm. verringert. Dieser Einfluss ist um so kleiner, je geringer die Konzentration der Säure ist. Wird dagegen die Katalyse durch Phosphorsäure oder Essigsäure bewirkt, so findet das Gegenteil statt, d. h. der Druck verursacht eine Vergrösserung der Inversionsgeschwindigkeit, und zwar ist diese Vergrösserung um so beträchtlicher, je geringer die Säurekonzentration ist. Aus Tabelle 7 können wir ausser der schon früher[1]) beobachteten Tatsache, dass die Inversionskonstante mit abnehmender Zuckerkonzentration abnimmt, entnehmen, dass die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit durch Druckzunahme ungefähr dieselbe ist für HCl-Lösungen von verschiedenem Zuckergehalt, während für Phosphorsäurelösungen eine Zunahme von Δk mit abnehmender Zuckerkonzentration zu verzeichnen ist.

Tabelle 8 liefert das Resultat, dass eine Temperaturerhöhung von ca. 10° in dem Temperaturintervall 15—25° die Inversionskonstante selbst bei allen untersuchten Säurelösungen ungefähr verfünffacht, dass dagegen die durch Druck erzeugte Änderung der Konstanten nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird. Der Temperatureinfluss macht sich am wenigsten bei den Oxalsäure-, Phosphorsäure- und Essigsäurelösungen bemerkbar, und zwar in der Weise, dass der Einfluss des Drucks auf die Inversionsgeschwindigkeit bei niedriger Temperatur grösser ist, als bei höherer.

Diskussion der ältern Untersuchungen.

Speziell die Sternschen Versuche zeigen, dass es sich hier um ein sehr kompliziertes Problem handelt.

Die Tatsache, dass die Versuche am Äthylacetat (vgl. S. 45) sich etwas besser durch die Formel $\log h = b_2 p$ als durch $h = 1 + b_1 p$

[1]) Vgl. Fussnote 1 und 2, S. 78.

beschreiben lassen, führte Rothmund zurück zu einer von Arrhenius[1]) aufgestellten Hypothese, mittels welcher er seinerzeit das schnelle Anwachsen der Inversionskonstante mit der Temperatur zu erklären versucht hatte. Arrhenius machte die Annahme, dass sich nur ein Teil des Zuckers in einem „aktiven", d. h. zur Inversion fähigen Zustand befinde, dessen Menge gegen die des „inaktiven" Zuckers sehr klein sei. Diese Annahme führte ihn dann zu einer Formel für die Abhängigkeit der Inversionskonstante von der Temperatur, die sich den Beobachtungen gut anschloss. Gehen wir von der genannten Hypothese aus, so wäre anzunehmen, dass das Gleichgewicht zwischen den aktiven und inaktiven Molekeln durch den Druck geändert wird. Bei erhöhtem Druck müsste dann die Menge der aktiven Molekeln abnehmen. Rothmund weist nun ferner darauf hin, dass die bekannte Plancksche Gleichung[2]):

$$\frac{dlK}{dp} = \frac{\Delta v}{RT},$$

welche die Änderung einer Gleichgewichtskonstante durch Druck beschreibt (Δv ist die Volumänderung beim Übergang des sich umwandelnden Systems in den neuen Zustand), im Falle der Inversion Anwendung finden könnte. Die Gleichgewichtskonstante K zwischen den aktiven und inaktiven Zuckermolekeln ist dem Werte von h (S. 45) proportional. Setzt man diesen Wert für K ein, so wird die Integrationskonstante gleich Null, also:

$$\log . h = \frac{\Delta v}{RT} p.$$

Rothmund sagt nun: „Oben ist gezeigt worden, dass eine derartige Formel mit den Beobachtungen in Einklang steht, wodurch unsere Hypothese, wenn auch nicht bewiesen, so doch gestützt wird."

Diesen Worten können wir uns nicht anschliessen: „Die Beobachtungen, die sich durch eine logarithmische Formel etwas besser als durch eine lineare darstellen lassen, beziehen sich in Rothmunds Arbeit auf Messungen über den Einfluss des Drucks auf die Katalyse von Äthylacetatlösungen und keineswegs auf solche über die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers unter Druck. Das von Rothmund an letzterm bei 15° studierte Material (k_1, k_{500}) genügt nicht, um den Zusammenhang zwischen Druck und Inversionsgeschwindigkeit festzulegen. Ausserdem aber betont Rothmund selbst (vgl. oben S. 46), dass sich unter den obwaltenden Verhältnissen keine sichere Entscheidung zwischen den beiden Formeln treffen liess.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 226 (1889). Vgl. auch ibid. 28, 317 (1899).
[2]) Wied. Ann 32, 462 (1887).

Die Sternschen Versuche liefern sehr interessantes Material, insofern sie den Einfluss der benutzten Säure dartun, aber auch diese Versuche, welche nur bei 1 Atm. und 500 Atm. (nominell) ausgeführt sind, geben uns keinen Einblick in den gesuchten Zusammenhang. Ausserdem aber bestehen u. E. gegen diese Versuche noch folgende Bedenken: Es wurde dabei angenommen, dass sich die Enddrehung der invertierten Zuckerlösung nach der Gleichung $\alpha_\infty = (0{\cdot}2933^0 - 0{\cdot}00336^0\, t)\, z\,.\, l$ berechnen lässt. Hierin ist z die Anzahl Gramme Zucker in 100 ccm Lösung und l die Länge der durchstrahlten Schicht, t die Temperatur.

Dies ist nur dann richtig, wenn die zur Inversion benutzte Säure keinen Einfluss auf das spez. Drehungsvermögen des Rohrzuckers, bzw. auf das des Invertzuckers ausübt. Dies ist (speziell bei grössern Säurekonzentrationen) keineswegs der Fall, wie Herr Valeton hierselbst nachgewiesen hat. Indes bedingt dies nur geringe Fehler in der Inversionskonstante. Von grösserer Bedeutung ist die Tatsache, dass Stern weder die Änderung der Dissociation, noch die Kompressibilität der Lösungen, die schwache Säuren enthalten, in Rechnung gezogen hat. Bei der grossen Kompressibilität der Essigsäurelösungen z. B. kann dies zu bedeutenden Fehlern führen. Eine Untersuchung, die die hier obwaltenden Verhältnisse klarzustellen bezweckt, ist von Herrn Valeton in Angriff genommen worden. Es leuchtet ohne weiteres ein, dass neue Versuche in einem weit grössern Druckintervall in erster Linie erforderlich sind. Wie sich weiter unten zeigen wird, bringt das Arbeiten bei sehr hohen Drucken (d. h. solchen Drucken, wo die Kompressionswärme eine wichtige Rolle spielt) nach mancher Richtung neue Komplikationen mit sich.

Da wir nun das Problem über den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit in weitem Umfang in Angriff genommen haben, haben wir uns in erster Linie bemüht, eine Versuchstechnik auszuarbeiten, die uns instand setzt, bei hohen Drucken mit derselben Genauigkeit zu messen, wie bei 1 Atm. Nachdem sich herausgestellt hatte, dass sich dieses Ziel erreichen liess, haben wir als erstes Beispiel den Einfluss des Drucks auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers (bei 25·0°) eingehend studiert und versucht, das Gesetz aufzufinden, das diesen Einfluss beherrscht.

Zwar glauben H. E. Armstrong[1]) und seine Schüler, in einer Anzahl von Abhandlungen den Beweis erbracht zu haben, dass die Inversion des Rohrzuckers unter dem Einfluss von Säuren nicht nach dem

---

[1]) Siehe Literaturzitat über diese Arbeiten bei Worley, Trans. chem. Soc. **99**, 349 (1911).

Massenwirkungsgesetz verläuft, die neuern Untersuchungen Rosanoffs[1]) haben indes gezeigt, dass selbst bei Verwendung ziemlich konzentrierter Säurelösungen keine Abweichungen von diesem Gesetze vorliegen. Ausserdem aber sei noch betont, dass wir in unsern Versuchen nur verdünnte Säurelösungen benutzten, und bei diesen auch nach Armstrong das Massenwirkungsgesetz sich unbedenklich anwenden lässt.

Dennoch wäre es vielleicht mehr angezeigt gewesen, eine einfachere Reaktion als gerade die Inversion des Rohrzuckers als erstes Beispiel auf diesem Gebiete zu bearbeiten; wenn wir uns dennoch dazu entschlossen, zunächst gerade diesen Vorgang zu wählen, so findet dies seinen Grund in dem Vorhandensein der Vorarbeiten, von denen oben die Rede war.

Experimentelles.

Es soll in dieser Abhandlung zunächst die Frage beantwortet werden, in welcher Weise die Inversionsgeschwindigkeit sich ändert, wenn der äussere Druck von 1 bis 1500 Atm. variiert. Wie später noch näher ausgeführt werden wird, sind einfache Verhältnisse nur dann zu erwarten, wenn die Inversion unter dem Einfluss verdünnter Säuren verläuft. Wir haben zunächst nur mit einer Säure, der Salzsäure ($^1/_8$-, bzw. $^1/_{16}$-norm.) gearbeitet. Die Zuckerlösungen enthielten zu Anfang der Inversion stets 20 g Rohrzucker auf 100 ccm Lösung.

A. Die benutzten Materialien.

1. Der Rohrzucker.

Derselbe wurde aus reinstem käuflichen Kristallzucker hergestellt. Die Lösung des Zuckers wurde nach dem Filtrieren mit 96%igem Alkohol gefällt; das Produkt wurde nach Entfernen des Alkohol-Wassergemisches mit reinem Äther, der über Natrium destilliert war, behandelt und im Trockenschrank bei 40° getrocknet. In dieser Weise stellten wir uns einen Vorrat von etwa 10 Kilo Zucker her. 3 g unseres Produkts hinterliessen 0·0005 g Asche.

2. Die Salzsäure.

Wir leiteten Salzsäuregas in reines Wasser (siehe unten) bis zur Sättigung ein. Das Gas wurde aus reiner Salzsäure durch Zutropfen von reiner konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und durch einige leere Waschflaschen in das Wasser geleitet. Aus der so entstandenen konzentrierten Säure stellten wir uns die verdünnten Säuren durch Zusatz von Wasser her.

---
[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1911 (1911).

Den Gehalt der verdünnten Säuren ermittelten wir folgenderweise: Es wurde zu 25 ccm überschüssige Silbernitratlösung zugesetzt; das Chlorsilber wurde abfiltriert, ausgewaschen und in heisser Cyankaliumlösung aufgelöst. Diese Lösung wurde in einer Platinschale der Elektrolyse unterworfen. Das Silber wurde gewogen und hieraus der Gehalt der betreffenden Säurelösung berechnet.

So lieferten 25 ccm der verdünnten Säure in einem Doppelversuch 0·3373, bzw. 0·3371 g Silber, woraus sich berechnet, dass die betreffende Lösung 0·12504-norm. (= $^1/_8$-norm.) war.

Die verdünnte Säure wurde während der Versuche in einer grossen, mit einer Hebervorrichtung versehenen Standflasche aufbewahrt. Von Zeit zu Zeit wurde die Konzentration der Salzsäure durch Analyse kontrolliert.

3. Das Wasser.

In einem grössern, schwerverzinnten Destillationsapparat wurde Leitungswasser unter Zusatz von etwas glazialer Phosphorsäure langsam destilliert. Den mittlern Teil des Destillats sammelten wir in einer 20 Liter haltenden Glasflasche, die seit vielen Jahren zu diesem Zwecke gedient hatte. Sodann wurde während etwa sechs Stunden kohlendioxydfreie Luft (von draussen) durchgesaugt. Das so hergestellte Wasser hatte eine spez. Leitfähigkeit von 1·5 bis 2.10^{-6} bei 25·0°.

B. Die Versuchsanordnung.

a) Das Konstanthalten und die Messung der Temperatur.

1. Der Thermostat.

Die Versuche von Spohr[1]), Stern[2]) u. a. haben gezeigt, dass der Temperaturkoeffizient der Inversionsgeschwindigkeit bei etwa 25° ein ganz enormer ist: 10° Temperaturänderung bedingen eine Verfünffachung der Reaktionsgeschwindigkeit. Wir haben also grossen Wert darauf gelegt, die Temperatur unseres Thermostaten auf wenige Tausendstelgrade konstant zu halten, was eine Unsicherheit von etwa 1% in den Inversionskonstanten bedingt. Wir benutzten zu diesem Zweck die elektrische Heizvorrichtung mit Elektroregulator, die in der Abhandlung: „Piezochemische Studien VIII," eingehend beschrieben wurde[3]).

Der Thermostat, in dem sich die Kompressionsbombe (K. B., siehe unten) befand, bestand aus einem mit Öl gefüllten Kupferzylinder (Höhe 50 cm, Durchmesser 40 cm), der von aussen mit Filz bekleidet war.

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **32**, 32 (1885); **33**, 265 (1886).
[2]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 299 (1911).

Ein von einem Motor in Drehung versetzter Rührer sorgte für energische Bewegung des Öls.

Die Temperatur des Thermostaten wurde mit einem Beckmannschen Thermometer bestimmt, das mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg beglaubigten Normalthermometer (in $^1/_{10}{}^0$ geteilt) verglichen war; sie blieb während desselben Versuchs innerhalb drei Tausendstelgrad konstant.

Dass die Temperaturen in der K. B. und dem Thermostaten völlig gleich waren, beweist folgender Versuch, bei dem zwei Teile derselben Lösung beide bei 1 Atm. Druck invertiert wurden, und zwar so, dass die eine Hälfte der Lösung in der K. B., die andere in dem Thermostaten gehalten wurde.

Anfang des Versuchs 11 Uhr 18 Min. vorm.

Erste Hälfte im Thermostaten nach 752 Min. Drehung — 2·49°.

Zweite Hälfte in der K. B. nach 762 Min. Drehung — 2·48°.

2. Das elektrische Widerstandsthermometer.

Die Temperatur in der K. B., also in der unmittelbaren Nähe der Versuchslösung wurde mittels eines elektrischen Widerstandsthermometers kontrolliert. Es war für unsern Zweck speziell von dem Chefmechaniker des van 't Hoff-Laboratoriums hergestellt worden und liess sich in dem Hohlraum A im Innern des Glasgefässes (Inhalt ca. 40 ccm), das die zu untersuchende Lösung enthielt (Fig. 2), aufhängen.

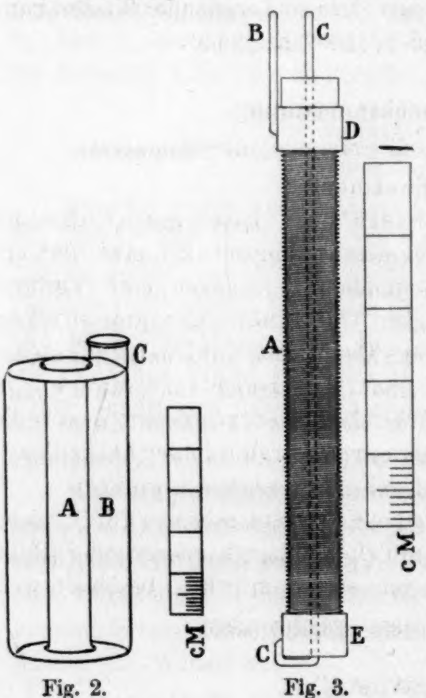


Fig. 2. Fig. 3.

Die Konstruktion dieses Thermometers erläutert Fig. 3. Auf ein dünnes Glasrohr A sind auf der Drehbank zwei Gewinde eingeschnitten, die den bifilar gewickelten Platindraht (reinstes Platin von Heraeus, 0·03 mm stark) aufnehmen.

Die Enden D und E des Glasrohrs wurden zunächst platiniert; wir verwendeten sog. „Glanzplatin" von der Deutschen Gold- und Silber-

scheideanstalt zu Frankfurt a. M., das eine dünne Schicht Platin einzubrennen gestattet. Sodann wurden die so behandelten Enden des Glasrohrs auf galvanoplastischem Wege mit einer Kupferschicht bedeckt. Die Enden des Platindrahts wurden an die verkupferten Teile angelötet, während gleichfalls an diese Stellen angelötete schwerere Kupferdrähte, B und C, uns instand setzten, das Widerstandsthermometer mit den Polschrauben, welche sich am Deckel der K. B. befinden, zu verbinden. Von hier aus führten schwere, stark isolierte Kupferleitungen zu einer Wheatstoneschen Brückenkombination. Da der Widerstand eines solchen Thermometers auch eine Funktion des Drucks ist[1]), wurde dasselbe sowohl für die Temperatur wie für den Druck geeicht[2]).

Als Arbeitselement benutzten wir ein Trockenelement; die Widerstandssätze waren von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg geprüft worden. Als Spiegelgalvanometer benutzten wir ein von Nalder Bros in London geliefertes Instrument (Typus d'Arsonval), das nach Julius[3]) erschütterungsfrei aufgehängt war. Die Ablesung fand statt mittels Fernrohr und Skala.

Die Genauigkeit der Temperaturbestimmung betrug etwa $^1/_{400}$ Grad.

b) Das Konstanthalten und die Messung des Druckes.

Da die Versuche bis 30 Stunden dauerten (vgl. S. 67), so benutzten wir den in der vorangehenden Abhandlung (Piezochemische Studien IX) beschriebenen Druckautomaten, der uns instand setzte, den Druck während beliebig langer Zeit bis auf 2 Atm. konstant zu halten. Wie in der genannten Abhandlung bereits betont wurde, bietet dieser Apparat eine grosse Betriebssicherheit: in den zwei Jahren, während welcher wir zwei solche Apparate benutzten, trat kein einziges Mal eine Störung ein. Die genaue Messung des Drucks wurde nach jedem Versuche mittels der früher beschriebenen Druckwage ausgeführt. Während des Versuchs benutzten wir ein Manometer (siehe Piezochemische Studien IX), das den Druck bis auf 1—2 Atm. abzulesen gestattete. War der betreffende Versuch beendet, so wurde der Hahn D (Fig. 3, Piezochemische Studien IX), an dem die Druckwage angeschlossen war, geöffnet und der reelle Druck, der dem Manometerstande entsprach (mit

---

[1]) Vgl. Piezochemische Studien, I. Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 432 (1909), speziell S. 439.

[2]) Unsere Erfahrungen über die Konstanz solcher unter hohem Druck verwendeten Platindrähte sind bis dahin nicht besonders günstig. Eine eingehendere Untersuchung in dieser Richtung ist geplant, da die Literatur keinen Aufschluss gibt.

[3]) Zeitschr. f. Instrumentenkunde **16**, 267 (1896); Wied. Ann. **56**, 151 (1895).

einer Genauigkeit von etwa 1 Promille) gemessen. Beiläufig sei bemerkt, dass die benutzten, von Schäffer und Budenberg in Mageburg-Buckau gelieferten Manometer (Messbereich bis 2500 Atm.) sich im Laufe der Zeit nur sehr wenig änderten, selbst wenn dieselben während mehrerer Tage ununterbrochen hohem Drucke ausgesetzt gewesen waren.

Durch die oben erwähnte Eichung nach jedem Versuch wurden unsere Druckmessungen durch diese Änderungen in keiner Weise beeinflusst.

c) Die Analyse der Lösungen nach der Inversion.

Der Verlauf der Inversion wurde in bekannter Weise mit einem Landolt-Lippichschen Polarisationsapparat[1]) mit dreiteiligem Gesichtsfelde verfolgt, nachdem sich ergeben hatte[2]), dass das Studium der Volumänderung (Volumabnahme), die die Inversion begleitet, ein weit weniger zuverlässiges Mittel zur Bestimmung der Inversionskonstanten abgibt, als die Polarisationsmethode.

Auch die Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die eine Zucker-Säurelösung während der Inversion aufweist, liesse sich prinzipiell zum Verfolgen des Inversionsvorgangs benutzen. Speziell dazu angestellte Versuche, auf die wir später zurückzukommen beabsichtigen, ergaben, dass die Kurve, welche die Leitfähigkeit der betreffenden Lösung als Funktion der Zeit darstellt, völlig zusammenfällt mit der, welche die Drehung als Zeitfunktion beschreibt. Dennoch steht auch dieses Verfahren in Genauigkeit bei dem Polarisationsverfahren weit zurück.

Das Polarisationsrohr war von einem Mantel umgeben, durch den mittels einer elektrisch angetriebenen Zentrifugalpumpe Wasser (von 25·0°) getrieben wurde, das wir einem Thermostaten entnahmen, in den es wieder zurückfloss.

Als Lichtquelle benutzten wir einen Teclubrenner mit elektrischer Zerstäubung von *NaBr*-Lösung nach Beckmann.

Zum Ablesen der Skala des Polarimeters kam eine kleine 2 Voltlampe zur Verwendung. Da die Versuchszeiten sehr grosse waren (die Inversion ging nur langsam vor sich), wurden die Lösungen ohne weiteres in das Polarisationsrohr gegeben. Eine Änderung der Drehung während der Ablesezeit konnte nicht beobachtet werden. Es wurden

[1]) Siehe Landolt, Das optische Drehungsvermögen. Braunschweig, 2. Aufl. 1898, S. 317.

[2]) Vgl. Duane, Sill. Amer. Journ. of Science **11**, 349 (1901); Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 501 (1909); Galeotti, ebenda **76**, 105 (1911). Ferner auch die ältern Mitteilungen von Dubrunfaut, Compt. rend. **69**, 119 (1869) und Chancel, ebenda **74**, 376 (1872).

stets zwei bis drei Einstellungen gemacht, die nicht mehr als 0·04° untereinander differierten. Aus diesen Beobachtungen wurde das Mittel zur Berechnung benutzt. Der Nullpunkt des Polarisationsapparats wurde bei jeder Messung aufs neue ermittelt.

d) Die Kompressionswärme.

Da der Gang der Versuche vollständig beherrscht wird durch die Massnahmen, welche erforderlich sind, um die grosse Kompressionswärme, welche speziell bei hohen Drucken auftritt, unschädlich zu machen, wollen wir zunächst diese Massnahmen näher erörtern.

Rothmund berücksichtigte bei seinen Versuchen die Kompressionswärme nicht; er schreibt darüber: „Die Temperaturerhöhung infolge der Kompression braucht nicht berücksichtigt zu werden, denn dieselbe beträgt bei Zimmertemperatur für einen Druck von 500 Atm. nur etwa 0·5°, und diese Temperaturdifferenz ist nach etwa 10 Minuten ausgeglichen; es kommt natürlich nur die Temperaturerhöhung bei der ersten Kompression in Betracht."

In unsern Versuchen gestaltete sich die Sache jedoch wesentlich anders. Erstens arbeiteten wir bis zu viel höhern Drucken (1500 Atm.), zweitens aber befand sich unser Versuchsgefäss in einem mit Öl gefüllten Kompressor[1]), während Rothmund Wasser als Druckflüssigkeit verwendete.

Bei adiabatischer Kompression berechnet sich die Temperaturerhöhung mittels der Gleichung:

$$\Delta T = 1033 \frac{T}{E} \frac{\alpha}{c_p} \Delta p .$$

Hierin ist ΔT die Temperaturerhöhung, T die absolute Temperatur, E das mechanische Wärmeäquivalent, α der Ausdehnungskoeffizient der betreffenden Flüssigkeit, c_p deren spez. Wärme bei konstantem Druck. Nun ist $\alpha_{\text{Öl}} > \alpha_{\text{Wasser}}$ und $c_{p_{\text{Öl}}} < c_{p_{\text{Wasser}}}$; es sind somit zwei Gründe vorhanden, dass ceteris paribus die Temperaturerhöhung beim Öl eine grössere ist als beim Wasser.

Zwar handelt es sich bei unsern Versuchen nicht um eine adiabatische Kompression, aber dennoch liess sich feststellen, dass bei 1500 Atm. die Temperatur in der Bombe bei der Kompression um

---

[1]) Die Verwendung des Quecksilbers als Druckflüssigkeit in der K B. würde unsern Zwecken weit besser entsprochen haben; wir haben erst nach Abschluss unserer Inversionsversuche die Apparatur so eingerichtet, dass sich Quecksilber verwenden lässt (vgl. S. 72), und beabsichtigen, bei spätern Versuchen dieses auch ferner als Druckflüssigkeit zu verwenden.

15° stieg. Dieser bedeutenden Wärmeentwicklung musste selbstverständlich Rechnung getragen werden; sie beherrscht, wie oben bereits betont wurde, das schliesslich gewählte Versuchsverfahren.

Das bei Inversionsversuchen bei 1 Atm. befolgte Verfahren, welches hierin besteht, dass man der mit Säure vermischten Zuckerlösung von Zeit zu Zeit Proben entnimmt, die dann im Polarimeter auf ihre Drehung untersucht werden (dieses Verfahren wurde auch von Rothmund bei höhern Drucken, bis 500 Atm. befolgt), lässt sich nicht anwenden, wo es sich, wie in unsern Versuchen, um so hohe Drucke handelt. Der Druck müsste dann zur Entnahme jeder Probe zunächst auf 1 Atm. erniedrigt, dann wieder auf den betreffenden Druck erhöht werden. Die enormen Störungen, die die jedesmalige Druckerniedrigung (bzw. Druckerhöhung) infolge der sie begleitenden Wärmetönungen hervorrufen würde, würde die Bestimmung der Inversionskonstante völlig vereiteln. Diese Schwierigkeit wird umgangen, falls man die „Konstante“ an jedesmal frisch bereiteten Säure-Zuckergemischen ermittelt und die entsprechenden Versuchszeiten sehr gross wählt. Wird dann weiter noch dafür gesorgt, dass die Temperaturerhöhung, die bei der Kompression eintritt, eine möglichst geringe ist und sich bei allen Einzelversuchen in derselben Zeit ausgleicht, so sind die nötigen Bedingungen vorhanden, um tatsächlich konstante Werte für die Inversionsgeschwindigkeit zu finden. Infolge dieses Vorgehens nimmt eine Serie, die uns drei bis vier Konstanten liefert, etwa eine Woche in Anspruch, und müssen die Versuche auch über Nacht fortgesetzt werden. Druck und Temperatur müssen selbstverständlich während dieser Zeit aufs peinlichste konstant gehalten werden, damit der Anschluss der verschiedenen Einzelwerte von k in derselben Serie nicht durch Druck-, bzw. Temperaturänderungen gestört wird.

Dass unsere Druck- und Temperaturregulierung in dieser Hinsicht tatsächlich den gestellten Anforderungen entsprach, ergibt sich aus der Betrachtung der erhaltenen Inversionskonstanten (vgl. die Tabellen 18—21).

e) Gang der Versuche.

Diesen überblickt man nunmehr am bequemsten, wenn ein vollständiger Versuch beschrieben wird. Dabei kommen dann von selbst die benutzten Hilfsapparate zur Rede.

Es handle sich z. B. um die Ermittlung der Inversionskonstante bei der Inversion einer 20%igen Zuckerlösung mittels $^1/_{16}$-norm. Salzsäure bei 1500 Atm. Druck.

Das Abmessen der Zuckerlösung (40 g Zucker auf 100 ccm), bzw.

der Säurelösung ($^1/_8$-norm. HCl) geschah in sorgfältigst (bei 25·0°) geeichten Pipetten von etwa 50 ccm. Dieselben waren so geeicht, dass die Zuckerpipette bei freiem Auslauf 50·98 ccm, die Säurepipette 51·02 ccm lieferte. Vorversuche hatten ergeben, dass beim Erhöhen des Drucks von 1 Atm. auf 1500 Atm. die Temperatur der Lösung in dem Kompressionsapparat um etwa 15° stieg. Deshalb wurden die Lösungen (gleiche Volumina) auf 10·5° vorgekühlt. Die Pipetten *A* und *B* (Fig. 4) waren zu diesem Zwecke von Glaszylindern (*C* und *D*) umgeben, durch die Wasser von der betreffenden Temperatur hindurchströmte, das aus einem Thermostaten mittels einer elektrischen Zentrifugalpumpe durchgepumpt wurde. Die Temperatur wurde mittels zweier Thermometer bestimmt.

Die Lösungen wurden sodann schnell gemischt. Etwa 40 ccm wurden in das Reaktionsgefäss (Fig. 2), welches dem Drucke unterworfen werden sollte, gegeben, während der zurückbleibende Teil in ein Kölbchen gegossen wurde, das sofort in das Öl des Thermostaten gehängt wurde, nachdem es mit einem Gummipfropfen verschlossen war. Dieser Versuch bei 1 Atm. hatte den Zweck, unabhängig von etwaigen Temperaturschwankungen des Thermostaten das Verhältnis zwischen den Inversionsgeschwindigkeiten bei 1 und bei *p* Atm. zu ermitteln.

Das Druckgefäss wurde in ein Messingkörbchen eingesetzt, das am Deckel der K. B. aufgehängt war. Das elektrische Widerstandsthermometer war zuvor an Ort und Stelle gebracht worden. Nunmehr verschliesst man die K. B. und bringt den Apparat unter Druck. Die Polschrauben des Widerstandsthermometers werden mit der Wheatstoneschen Brückenkombination verbunden, und der Piezostat wird in Gang gesetzt. Man ist nun in der Lage, durch Bestimmung des Widerstands die Temperatur im Innern der K. B. zu kontrollieren und festzustellen, nach welcher Zeit die Lösung die Temperatur von 25·0° angenommen hat. Sodann überlässt man den Apparat sich selbst.

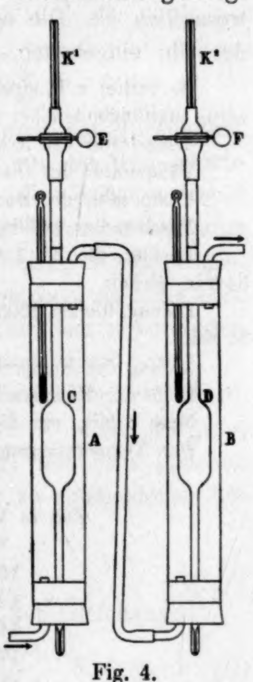


Fig. 4.

Nachdem die Inversion während einer gewissen Zeit (in unsern definitiven Versuchen wenigstens 10 Stunden) stattgefunden hat, wird die Lösung, die bei 1 Atm. gestanden hat, im Polarimeter untersucht,

sodann nach Ablassen des Drucks die, welche sich in der K. B. befand. Man taucht zu dem Zwecke in den Hals *A* (Fig. 2) des Gefässes, aus dem zuvor das eingedrungene Öl mittels eines Wattebausches entfernt wurde, eine trockene Pipette, die man mit dem Finger verschliesst und erst dann öffnet, wenn die Spitze sich am Boden des Reaktionsgefässes befindet. In dieser Weise tritt keine Spur Öl in die Pipette, und lässt sich die darin aufgesaugte Flüssigkeit nunmehr in das auf 25° angewärmte Polarimeterrohr überführen. Ist auch die Drehung dieser Lösung ermittelt (sowie der Nullpunkt des Polarimeters, vgl. S. 48), so wird ein neues Quantum Säure-Zuckergemisch in der soeben beschriebenen Weise hergestellt, und man wiederholt den Versuch genau wie beschrieben wurde, nunmehr während einer andern Versuchszeit.

Nach einiger Übung verwendet man auf die gleichen Manipulationen bei der Herstellung der Gemische, sowie bei deren Überführung in die K. B., bzw. bei dem auf Druck bringen, Ablassen des Drucks usw. stets dieselben Zeiten, was für die Erzielung genauer Resultate sehr wesentlich ist. Die betreffenden Zeiten wurden dann auch stets nach der Uhr eingehalten.

So verlief z. B. einer der betreffenden Versuche bei 1508 Atm. (mit dem gleichzeitig stattfindenden bei 1 Atm.) folgenderweise (13. Dez. nachmittags):

Temperatur des Arbeitsraums 15·6°.

Temperatur des Öls in der K. B. 25·0°.

Temperatur der Zucker- und Säurelösung 10·75°.

Mischen der Lösungen 4 Uhr 53 Min.

Lösung, die bei 1 Atm. verblieb, in den Thermostaten (25·0°) gesetzt 4 Uhr 53 Min. 45 Sek.

Lösung, die auf 1508 Atm. gebracht wurde, in die K. B. eingesetzt 4 Uhr 54 Min. 30 Sek.

Anfang der Kompression 4 Uhr 55 Min. 30 Sek.

Ende der Kompression 4 Uhr 55 Min. 50 Sek.

Nach 8 Min. war die Temperatur in der K. B. 25·00° (elektrisch gemessen).

Den Temperaturgang gibt folgende kleine Tabelle 9.

Tabelle 9.

Zeit in Minuten	Temperatur
8	25·00°
10	25·20
12	25·20
14	25·15
17	25·075
18	25·05
20	25·02
23	24·98
25	24·97
30	25·00

Am 14. Dez. abends 8 Uhr 45 Min. wurde der Versuch abgebrochen, und es erfolgte, nach Ablassen des Drucks, sofort die Untersuchung beider Lösungen im Polarimeter.

f) Die Berechnung der Versuche.

Die Inversionskonstanten bei den Versuchen unter Druck lassen sich nach verschiedenen Gleichungen berechnen, je nachdem man gewisse Störungen, die von der Versuchsanordnung bedingt werden, in Betracht zieht oder nicht. Diese Gleichungen sollen hier zunächst erörtert werden; sodann wollen wir untersuchen, welche derselben in unserem Falle zu wählen ist.

Erstes Verfahren.

Sind die anfänglichen Störungen im Reaktionsverlauf nach dem Einsetzen einer neuen Menge des Zucker-Säuregemisches gering, d. h. dürfen wir annehmen, dass das Reaktionsgemisch nach einer im Vergleich zur Reaktionszeit kurzen Frist, Temperatur (25·0°) und Druck (p-Atm.) erreicht, bei denen k_p bestimmt werden soll, so kann ohne weiteres die Gleichung:

$$k_p = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A-x} = \frac{1}{t} l. \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_1 + \alpha_\infty} \qquad \text{(I)}$$

zur Berechnung der Konstante benutzt werden. Zweck der Vorkühlung der Flüssigkeit, von der oben (S. 60) die Rede war, ist nun gerade die Kompressionswärme zu kompensieren und die Zeit, während welcher die Temperatur des Gemisches von der Versuchstemperatur (25·0°) abweicht, auf einen möglichst geringen Betrag herabzusetzen. Durch schnelles Arbeiten sucht man ferner zu erreichen, dass die Zeit, während welcher das Reaktionsgemisch **nicht** unter dem erwünschten Drucke (p-Atm.) steht, eine möglichst kurze sei.

A ist dann die Anfangskonzentration der Zuckerlösung ($t = 0$). Dieselbe wurde ermittelt, indem man ein gewisses Volumen 40%iger Zuckerlösung (40 g Zucker pro 100 ccm Lösung) mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnte und die Drehung der so entstandenen Lösung im Polarimeter (bei 25·0°) ermittelte[1].

Zweites Verfahren.

Man berechnet die Inversionskonstante nach der Gleichung:

$$k_p = \frac{1}{t_2 - t_1} l. \frac{A - x_1}{A - x_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} l. \frac{\alpha_1 + \alpha_\infty}{\alpha_2 + \alpha_\infty}. \qquad \text{(II)}$$

[1] Spezielle Versuche, über die Herr Valeton später berichten wird, haben ergeben, dass HCl $^1/_8$-norm. keinen Einfluss auf das spezifische Drehungsvermögen des Rohrzuckers, bzw. des Invertzuckers ausübt.

Die erste Messung wird erst dann ausgeführt, wenn die anfänglichen Temperaturstörungen verschwunden sind.

Drittes Verfahren.

Dieses stellt eine Kombination dar, des sub 1 genannten mit einer Korrektion für die Zeit, während welcher das Zucker-Säuregemisch sich nicht unter Druck befand. Fig. 5 erläutert diese Methode.

Die Kurve A stelle den Verlauf der Drehung des Zucker-Säuregemisches bei 1 Atm. Druck dar.

Die unter Druck zu untersuchende Lösung befinde sich während der Zeit β nicht unter Druck (bei 1 Atm. also). Bis zu dem Punkte 2 in unserer Figur verläuft die Inversion dann nach der Gleichung:

$$k_A = \frac{1}{\beta} l. \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_2 + \alpha_\infty}, \tag{1}$$

wenn α_0 die Drehung zur Zeit $t = 0$, und α_2 die zur Zeit β ist.

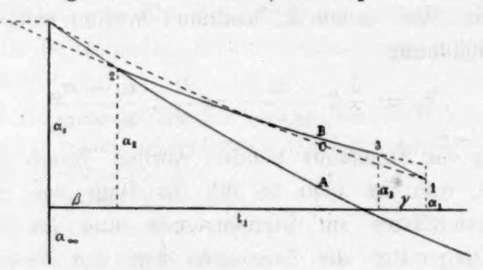


Fig. 5.

Von diesem Momente an sei der Druck der gewünschte (p Atm.). Wir gehen dann der Kurve B entlang, auf der die Inversion sich abspielt nach der Gleichung:

$$k_B = k_p = \frac{1}{t_1 - (\beta + \gamma)} l. \frac{\alpha_2 + \alpha_\infty}{\alpha_3 + \alpha_\infty}. \tag{2}$$

Nach dem Ablassen des Drucks befinden wir uns auf der Kurve 3—1 ($\parallel$ A). Dort gilt:

$$k_A = \frac{1}{\gamma} l. \frac{\alpha_3 + \alpha_\infty}{\alpha_1 + \alpha_\infty}. \tag{3}$$

Aus Gleichung (1) ergibt sich:

$$l.(\alpha_2 + \alpha_\infty) = l.(\alpha_0 + \alpha_\infty) - \beta k_A;$$

aus Gleichung (3) finden wir:

$$l.(\alpha_3 + \alpha_\infty) = l.(\alpha_1 + \alpha_\infty) + \gamma k_A.$$

Setzen wir die Werte für $l.(\alpha_2 + \alpha_\infty)$, bzw. $(\alpha_3 + \alpha_\infty)$ in (2) ein, so finden wir:

$$k_p = \frac{1}{t_1-(\beta+\gamma)}\{l.(\alpha_0+\alpha_\infty)-\beta k_A - l.(\alpha_1+\alpha_\infty)-\gamma k_A\},$$

oder:

$$k_p = \frac{1}{t_1-(\beta+\gamma)}\left\{l.\frac{\alpha_0+\alpha_\infty}{\alpha_1+\alpha_\infty}-(\beta+\gamma)k_A\right\}. \quad \text{(III)}$$

Diese Gleichung, die selbstverständlich für β und $\gamma = 0$ auf Gleichung (I) zurückführt, wird man dann anwenden, wenn der direkte Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit gross ist und der Einfluss der Temperaturstörungen am Anfang jedes Teilversuchs der Serie gegen den direkten Druckeinfluss als gering zu betrachten ist. Dieses wird (bei künstlich bewirkter Kompensation der Kompressionswärme) im allgemeinen bei sehr hohen Drucken eher der Fall sein als bei weniger hohen.

Wahl des zu verwendenden Berechnungsverfahrens.

Bei ideal gedachter Ausführung der Versuche würden die hier erörterten Rechnungsmethoden selbstverständlich auf denselben Wert von k_p bei gegebenem Drucke führen.

Im Zusammenhang mit der von uns befolgten Arbeitsmethode ist das erste Verfahren als das meist logische zu betrachten, wie sogleich näher erörtert werden soll. Vorausgeschickt sei indes, dass wir uns davon überzeugt haben, dass es (innerhalb der Versuchsfehler) auf dieselben Werte für k_p führt wie das dritte Verfahren, in dem sämtliche Druckstörungen in Betracht gezogen worden sind.

Das zweite Verfahren hat den Nachteil, dass die zur Berechnung benutzten Werte von (t_2-t_1) klein sind, selbst wenn t_2 und t_1 einen bedeutenden Wert haben. Die Versuchsfehler werden also auf kleine Zeitintervalle konzentriert, und gerade die hier eine Rolle spielenden Störungen lassen sich beliebig verringern, wenn man bei grossem t_1 und t_2 den Wert von k_p nach dem ersten Verfahren berechnet.

Da nun ferner die Zeiten β und γ [Gleichung (III)] in unsern definitiven Versuchen (Tabelle 14 bis inkl. 17) durch unsere speziellen Massnahmen einen sehr geringen Wert erhielten (sowohl β wie γ betragen nur einige Minuten), so haben wir unsere definitiven Versuchsreihen nach dem ersten Verfahren berechnet.

Zur Illustration der Verwendung der Gleichung (III) haben wir die in Tabelle 10 wiedergegebenen Versuchsdaten, die sich auf Vorversuche beziehen, auch nach dieser Gleichung berechnet. $(\beta+\gamma)$ war in zwei Versuchen 10 Minuten, in zwei andern 10·5 Minuten. Unsere Tabelle 11 enthält die zur Berechnung nötigen Daten. Für k_A ist das Mittel aus den in den Tabellen 11, 12 und 13 berechneten Werten ($k_A = 0{\cdot}0005069$) genommen worden.

Tabelle 10.

Inversionsgeschwindigkeit bei 500·0 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, *HCl* $^1/_8$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 24·0° — Temperatur des Öls in der K. B. 22·5°.

Versuchs-nummer	t_1 in Min.	β in Min.	γ in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p \cdot 10^7$ nach Gleich. (III) auf S. 65	$k_p \cdot 10^7$ nach Gleichung (I) auf S. 63
1a	237	4	6	26·60	18·85	— 8·22	4593	4614
2a	367	4	6	26·60	15·45	— 8·22	4553	4566
3a	464	4·5	6	26·60	12·93	— 8·22	4607	4666
4a	597	4·5	6	26·60	10·08	— 8·22	4634	4680
						Mittel	4597	4631

Wie zu erwarten war, liegt das Mittel von k_p nach Gleichung (III) etwas niedriger als das nach Gleichung (I) berechnete. Bei höhern Drucken ist diese Differenz ceteris paribus entsprechend grösser.

g) Die Versuchsergebnisse.

Dieselben beziehen sich auf die Inversionsgeschwindigkeit von 20%iger Rohrzuckerlösung mittels $^1/_8$-, bzw. $^1/_{16}$-norm. Salzsäure bei 25·0° und Drucken von 1—1500 Atmosphären. Die erste Serie (Inversion mittels $^1/_8$-norm. *HCl*)[1]) ist als weniger genau als die zweite ($^1/_{16}$-norm.) zu betrachten, da die Versuchszeiten in Serie 1 kürzer waren, und unsere Erfahrungen auf diesem Gebiete bei der Ausführung der zweiten Serie wesentlich ausgedehntere waren. So wurde in der ersten Serie das Öl in der K. B. ebenfalls zuvor gekühlt, was, wie wir später fanden, auf gewisse Schwierigkeiten führt. In der zweiten Serie wurde dies unterlassen; die Vorkühlung der Lösungen war dementsprechend eine viel stärkere. Die zweite Serie ist, wie sich zeigen wird, auch ausführlicher und wird somit bei den spätern Diskussionen in den Vordergrund geschoben werden.

Unsere Tabellen 11 bis 17 enthalten in der ersten Kolumne die Versuchsnummer, in der zweiten die Reaktionszeiten (t_1), gerechnet von dem Augenblicke des Mischens der Lösungen bis zu dem Polarisieren. α_0 die Drehung der Zucker-Säurelösung zu Anfang des Versuchs, α_1 die Drehung der Zucker-Säurelösung nach t_1 Minuten, α_∞ die Drehung der Zucker-Säurelösung nach einer Woche (die Lösungen enthielten eine Spur Thymol).

[1]) Der genaue Titer der Salzsäure war in diesen Versuchen 0·1239-norm., die Zuckerlösung enthielt 20·02% Rohrzucker pro 100 ccm Lösung.

Tabelle 11.

Inversionsgeschwindigkeit bei 500·0 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_8$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 24·0°. Temperatur des Öls in der K. B. 22·5°.

Versuchs-nummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 500·0 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
1a	242	26·60	18·14	— 8·22	4992	237	26·60	18·85	— 8·22	4614
2a	362	26·60	14·52	— 8·22	5112	367	26·60	15·45	— 8·22	4566
3a	472	26·60	11·82	— 8·22	5083	464	26·60	12·93	— 8·22	4666
4a	603	26·60	9·08	— 8·22	5038	597	26·60	10·08	— 8·22	4680

Tabelle 12.

Inversionsgeschwindigkeit bei 1000·0 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_8$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 19·0°. Temperatur des Öls in der K. B. 18·0°.

Versuchs-nummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 1000·0 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
5a	213	26·66	18·97	— 8·20	5081	223	26·66	19·58	— 8·20	4421
6a	241	26·66	18·12	— 8·20	5064	248	26·66	18·92	— 8·20	4397
7a	290	26·66	16·60	— 8·20	5099	294	26·66	17·65	— 8·20	4417
8a	526	26·66	10·58	— 8·20	5107	534	26·66	12·05	— 8·20	4417

Tabelle 13.

Inversionsgeschwindigkeit bei 1500·0 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_8$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 17·5°. Temperatur des Öls in der K. B. 15·0°.

Versuchs-nummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 1500·0 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
9a	232	26·57	18·79	— 8·37	4715	246	26·57	19·91	— 8·37	3733
10a	273	26·57	17·59	— 8·37	4726	255	26·57	19·60	— 8·37	3789
11a	374	26·60	14·62	— 8·22	4896	383	26·60	16·44	— 8·22	3912
12a	535	26·66	10·78	— 8·22	4931	565	26·66	12·64	— 8·22	3951

Tabelle 14.

Inversionsgeschwindigkeit bei 481·2 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_{16}$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 23·0°. Temperatur des Öls in der K. B. 25·0°.

Versuchsnummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 481·2 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
1	749	26·69	14·74	— 8·14	2436	742	26·69	15·56	— 8·14	2254
2	1068	26·69	10·92	— 8·14	2451	1062	26·69	11·95	— 8·14	2250
3	1389	26·69	7·67	— 8·14	2469	1381	26·69	8·80	— 8·14	2266
4	1735	26·69	4·88	— 8·14	2463	1729	26·69	5·95	— 8·14	2273

Tabelle 15.

Inversionsgeschwindigkeit bei 727·4 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_{16}$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 20·9°. Temperatur des Öls in der K. B. 25·0°.

Versuchsnummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 727·4 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
5	619	26·65	16·335	—8·19	2463	613	26·65	17·395	— 8·19	2188
6	1155	26·61	10·10	—8·16	2422	1149	26·61	11·50	— 8·16	2155
7	1457	26·61	7·08	—8·16	2459	1450	26·61	8·58	— 8·16	2189
8	1548	26·61	6·10	—8·16	2504	1542	26·61	7·76	— 8·16	2200

Tabelle 16.

Inversionsgeschwindigkeit bei 980·0 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, HCl $^1/_{16}$-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 17·6°. Temperatur des Öls in der K. B. 25·0°.

Versuchsnummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 980·0 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_p . 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
9	645	26·67	16·20	—8·16	2407	638	26·67	17·65	— 8·16	2040
10	1001·5	26·67	11·75	—8·16	2425	995·5	26·67	13·50	— 8·16	2072
11	1253	26·67	9·19	—8·16	2415	1245	26·67	11·22	— 8·16	2045
12	1621	26.67	5·905	—8·16	2429	1611	26·67	8·115	— 8·16	2051

Tabelle 17.

Inversionsgeschwindigkeit bei 1508 Atm. und 25·0°. — 20 g Rohrzucker pro 100 ccm, *HCl* 1/16-norm. — Temperatur der beiden Lösungen vor dem Mischen 10·75°. Temperatur des Öls in der K. B. 25·0°.

Versuchsnummer	Inversion bei 1 Atm.					Inversion bei 1508 Atm.				
	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	$k_1 \cdot 10^7$ berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63	Zeit in Min.	α_0	α_1	α_∞	k_p 10^7 berechnet nach Gleichung (I) auf S. 63
13	652	26·63	16·38	— 8·19	2328	645·5	26·63	18·10	— 8·19	1896
14	1000	26·63	11·81	— 8·19	2408	993	26·63	14·39	— 8·19	1894
15	1369	26·63	8·04	— 8·19	2439	1365	26·63	10·79	— 8·19	1931
16	1695	26·63	5·31	— 8·19	2428	1690	26·63	8·27	— 8·19	1925

Dass der Einfluss der Kompressionswärme in unsern definitiven Versuchen (Tabellen 14 bis inkl. 17) tatsächlich völlig eliminiert worden ist, ergibt sich aus den Tabellen, die das Verhältnis $\frac{k_1}{k_p}$, das bei gegebenem Druck in allen Versuchen konstant sein soll, enthalten.

Tabelle 18.

Druck 481·2 Atm.

$k_1 \cdot 10^7$	$k_p \cdot 10^7$	$\frac{k_1}{k_p}$
2436	2254	1·080
2451	2250	1·089
2469	2266	1·089
2463	2273	1·084

Tabelle 19.

Druck 727·4 Atm.

$k_1 \cdot 10^7$	$k_p \cdot 10^7$	$\frac{k_1}{k_p}$
2463	2188	1·126
2422	2155	1·124
2459	2189	1·123
2504	2200	1·138

Tabelle 20.

Druck 980·0 Atm.

$k_1 \cdot 10^7$	$k_p \cdot 10^7$	$\frac{k_1}{k_p}$
2407	2040	1·180
2425	2072	1·170
2415	2045	1·181
2429	2051	1·184

Tabelle 21.

Druck 1508 Atm.

$k_1 \cdot 10^7$	$k_p \cdot 10^7$	$\frac{k_1}{k_p}$
2328	1896	1·222
2408	1894	1·271
2439	1931	1·263
2428	1925	1·261

h) Vorläufige Diskussion der erhaltenen Resultate.

Die erhaltenen Werte der Inversionsgeschwindigkeit bedürfen nach zwei Richtungen einer Korrektur. Dieses leuchtet sofort ein, wenn man sich überlegt, dass infolge der Kompression sowohl die Konzentration der Säure wie die des Zuckers eine Änderung erfahren hat, und die Geschwindigkeit eine Funktion von diesen beiden Grössen ist

Dass die Inversionsgeschwindigkeit bei Verwendung verdünnter Säurelösungen der Konzentration derselben proportional ist, ist z. B. von Palmaer[1]) nachgewiesen worden. Nachdem Ostwald[2]) und Spohr[3]) gefunden hatten, dass die Inversionsgeschwindigkeit mit zunehmendem Zuckergehalt der Lösungen steigt, hat Ernst Cohen[4]) darauf hingewiesen, dass diese scheinbare Abweichung von dem Massenwirkungsgesetz zum Verschwinden kommt, wenn man dem Volumen, das der Zucker in der Lösung einnimmt, Rechnung trägt, und die neuern Versuche Rosanoffs[5]) und seiner Mitarbeiter haben diese Erklärung des Sachverhalts aufs beste bestätigt.

Auf die Einzelheiten der Berechnung in diesem Falle kommen wir unten zurück. Um nun die Konzentrationsänderung der Säure, sowie diejenige des Zuckers bei den verschiedenen Drucken in Rechnung ziehen zu können, war es erforderlich, die Kompressibilität der verwendeten Lösungen experimentell zu bestimmen, da hierüber keine Daten in der Literatur vorliegen[6]). In dem nächsten Kapitel wollen wir uns mit diesen Bestimmungen beschäftigen.

Bevor wir dazu übergehen, schicken wir folgende Bemerkungen voraus: Tatsächlich handelt es sich um die Bestimmung der Kompressibilität des verwendeten Gemisches von Zucker und Salzsäure (20 % Zucker, *HCl* $^1/_{16}$-norm.), das zu den Inversionsversuchen benutzt wurde. Da aber nach dem Mischen von Säure- und Zuckerlösung die Inversion sofort eintritt, und diese von einer Volumabnahme des Gemisches begleitet ist, wird es nicht möglich sein, die Kompressibilität solcher Gemische zu bestimmen[7]). Wir haben deshalb den Kompressibilitätskoeffizienten der betreffenden Zuckerlösung (also ohne Zusatz von *HCl*) ermittelt, was um so weniger bedenklich ist, als die Säurekonzentration gering und die Grösse, um die es sich handelt, eine Korrektionsgrösse ist.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 492 (1897).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 315 (1885).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **33**, 265 (1886).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 442 (1897).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1911 (1911).

[6]) Die von Tait bestimmten Kompressibilitäten beziehen sich auf Drucke, die den Höchstwert von 456 Atm. erreichen. Proc. Roy. Soc. Edinburgh **22**, 359 (1898); Beiblätter zu Wied. Ann. **23**, 907 (1899).

[7]) Bei 0° würde es möglich sein, da dann die Inversion so langsam fortschreitet, dass die Volumänderung des Gemisches innerhalb der Zeit, welche die Bestimmung der Kompressibilität in Anspruch nimmt, verschwindend klein ist.

i) Bestimmung der Kompressibilität der verwendeten Zuckerlösung unter Mitwirkung von G. de Bruin.

1. Das Versuchsverfahren.

Zu diesem Zwecke benutzten wir die von Th. W. Richards und Stull[1]) beschriebene elegante Methode und änderten dieselbe unsern Zwecken entsprechend so ab, dass sie sich schliesslich zu einer Art automatischen Methode gestaltete.

Das Verfahren lässt sich folgenderweise beschreiben: In das in Fig. 6 abgebildete Piezometer, das sich in der Kompressionsbombe (in einem durchlöcherten Eisenblechkörbchen) aufhängen lässt, gibt man in den zylindrischen Teil *A*, der etwa 10 ccm fasst, reines, zweifach destilliertes Quecksilber. Ist *A* unter Vermeidung von Luftblasen ganz damit gefüllt, so setzt man den sorgfältigst eingeschliffenen Glasstopfen *D* (dessen oberes Ende bei *D* offen sein soll!) auf, der zuvor eingefettet war. (Wir benutzten dafür Vaseline.) Nunmehr wird durch das Trichterrohr *E* (4 mm Durchmesser) eine kleine Pipette mit kapillarer Spitze eingeführt, die an die Wasserluftpumpe angeschlossen ist. Die Spitze reicht in die Kapillare *H* hinein (diese soll 1·5 mm Durchmesser haben, nicht weniger) so dass sich das Quecksilber bis etwas unterhalb der feinen Spitze des eingeschmolzenen Platindrahts *G* aus *H* entfernen lässt. Sodann wird der mit Quecksilber gefüllte Apparat (der zuvor leer und sodann nach dem Einfetten des Stöpsels *D* gewogen war) in ein Drahtgestell auf die Wage gebracht und wiederum gewogen. Das Trichterrohr *E* wird mit reinem Wasser gefüllt, um den Kontakt zwischen der Platinspitze, die sorgfältig zentriert sein soll, und dem Quecksilber in *A* rein zu halten. Die Röhrchen *B* und *C*, die den Zweck haben, die eingeschmolzenen Platindrähte *F* und *G* gegen Abbrechen zu schützen, füllt man mit Quecksilber. Der ganze Apparat wird jetzt in der Kompressionsbombe aufgehängt; in das Quecksilber der Röhrchen *B* und *C* taucht man dünne Kupferdrähte, die mit den Klemmschrauben auf dem Deckel der Bombe in Verbindung stehen.

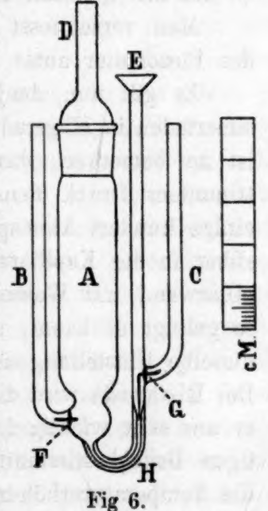


Fig 6.

Hat man die beschriebenen Manipulationen bei Zimmertemperatur ausgeführt und bringt den Apparat in die Bombe (25·0°), so steigt das

[1]) Carnegie Institution of Washington. Publication Nr. 7 (1903); Nr. 76 (1907).

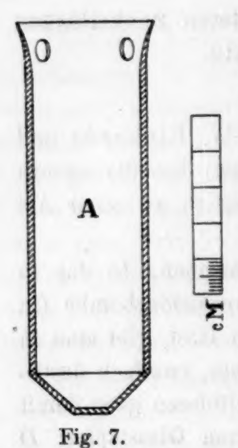


Fig. 7.

Quecksilber in H infolge der Ausdehnung des Metalls bei richtiger Füllung bis oberhalb der Platinspitze. Dass dies tatsächlich der Fall ist, lässt sich daran erkennen, dass ein in den Stromlauf $BFHGC$ eingeschaltetes Galvanometer (wir benutzten ein Trockenelement als Stromquelle und schalteten noch einen Regulierwiderstand in die Leitung ein) einen Ausschlag zeigt.

Damit sich die Temperatur im Innern der Bombe und also auch in dem Piezometer A schnell ausgleicht, umgaben wir das Instrument in der Bombe bis zu einer solchen Höhe mit Quecksilber, dass die Röhrchen B und C noch 1 cm aus demselben herausragen. Zu diesem Zwecke setzten wir in den Hohlraum der Bombe einen Eisenzylinder A (Fig. 7) ein, der teilweise mit Quecksilber gefüllt war. Der Druck in der K. B. wird nun später dadurch hervorgerufen, dass das mittels der Druckpumpe eingeführte Öl auf das Quecksilber drückt.

Man verschliesst die K. B. und bringt durch Einpumpen von Öl das Piezometer unter Druck.

Es gilt nun, denjenigen Druck aufzusuchen, bei dem der Quecksilberfaden in H gerade mit der Platinspitze G[1]) Kontakt macht. Hierzu ist zu bemerken, dass es unerlässlich ist vor einer Messung bei bestimmtem Druck denselben zunächst während einiger Minuten um einige hundert Atmosphären höher zu halten. Dadurch wird das Quecksilber in der Kapillare des Piezometers hinuntergedrückt und die Kapillarwand mit Wasser befeuchtet. Unterlässt man diese Massnahme, so gelingt es kaum, später bei den definitiven Druckmessungen stets dieselbe Einstellung der Platinspitze bei demselben Druck zu erhalten. Bei Richards wird dieser Punkt nicht erwähnt, und dennoch erscheint er uns sehr wichtig für das Erhalten genauer Resultate. Die endgültigen Druckbestimmungen dürfen erst dann ausgeführt werden, wenn die Temperaturerhöhung, die infolge der Kompressionswärme auftritt, verschwunden ist. Dies ist nach etwa 10 Minuten der Fall. Der weitere Gang des Versuchs lässt sich nun folgendermassen beschreiben: Gibt das Galvanoskop einen Ausschlag, so schaltet man den Druckautomaten ein. Nach einiger Zeit ist der Druck etwas gefallen (ca. 1 Atm.), es wird automatisch Öl in die Bombe gedrückt, der Druck steigt, der

[1]) Die Bestimmung des Drucks, bei welchem der Kontakt unterbrochen wird, ist weniger sicher, da manchmal „Fadenziehen" des Quecksilbers eintritt.

Kontakt im Piezometer wird unterbrochen (der Ausschlag des Galvanoskops verschwindet), der Druck sinkt, das Galvanoskop zeigt wieder einen Ausschlag usw. Nachdem dieses Spiel sich während ca. 15 bis 30 Minuten wiederholt hat, notiert man vorläufig den Druck am Manometer, bei welchem der Kontakt wieder hergestellt wurde, und eicht sodann das Manometer für diesen Druck mit der Druckwage.

Nunmehr wird das Piezometer aus der Bombe entfernt. Man reinigt das Rohr E mit Äther (um das in den Trichter eingedrungene Öl zu entfernen) und gibt einen genau gewogenen Tropfen Quecksilber hinein; dann überschichtet man dasselbe aufs neue mit Wasser und bestimmt in der Bombe wiederum den Druck, bei welchem jetzt der Kontakt sich herstellt.

In dieser Weise bei verschiedenen Drucken fortfahrend, findet man den Unterschied zwischen dem Kompressibilitätskoeffizienten des Quecksilbers β' und dem des Glases β'' bei den betreffenden Drucken. Das Ergebnis dieser Messungen wird in einer Kurve (I) festgelegt, wie unten erörtert werden wird.

Das Piezometer wird geleert, gereinigt und gewogen. Man füllt Quecksilber ein, bis es den Draht F berührt, und wägt. Sodann wird das Rohr E mit einem Pfropfen verschlossen. A wird mit der zu untersuchenden Zuckerlösung ganz angefüllt. Setzt man nun den (nicht gefetteten!) Stopfen D auf, so lässt sich durch vorsichtiges Manipulieren erreichen, dass nach dem Schliessen und Entfernen des Pfropfens bei E das Quecksilber etwas oberhalb der Spitze von G steht. Man wägt den Apparat wiederum und erfährt so das Gewicht der Zuckerlösung. In das Rohr E wird wiederum Wasser, in B und C Quecksilber gegeben. Darauf bringt man das Piezometer wieder in die Bombe und verfährt genau so, wie bei den Versuchen mit Quecksilber beschrieben wurde. Diese neuen Bestimmungen liefern uns eine Kurve (II) der Kompressibilität der Zuckerlösung und des noch vorhandenen Quecksilbers. Die Differenzen zwischen den eingewogenen Mengen Quecksilber bei gegebenem Druckunterschiede (das sind also in den Kurven I und II die Differenzen zwischen den Ordinaten der Kurven II und I im betreffenden Druckintervall), wie sie sich den beiden Kurven entnehmen lassen, liefern uns die Differenzen zwischen der Kompressibilität des gegebenen Volumens Zuckerlösung und einem gleichen Quecksilbervolumen. (Die Kompressibilität des Glases β'' fällt also aus der Berechnung heraus.) Nachstehende Betrachtung zeigt, wie die Berechnung zu führen ist.

Es sei w' das Gewicht des Quecksilbers, das bei den Versuchen

mit Quecksilberfüllung zugewogen werden muss, um den Druck, bei welchem der Kontakt sich einstellt, von P_2 auf P_1 zu erhöhen. Der entsprechende Wert beim Versuch mit der Zuckerlösung sei w g.

Das Gewicht der Zuckerlösung sei W g, das spezifische Gewicht derselben bei der Versuchstemperatur (25·0°) sei D.

β nennen wir den wahren oder absoluten Kompressibilitätskoeffizienten der Zuckerlösung im Druckintervall $P_1 - P_2$ bei der Versuchstemperatur.

β' sei der entsprechende Wert für Quecksilber ($P_1 > P_2$).

Dann ist:

$$\frac{W}{D}(P_1 - P_2)\beta$$

die Volumabnahme der Zuckerlösung im Druckintervall $P_1 - P_2$ bei 25·0°, während:

$$\frac{W}{D}(P_1 - P_2)\beta'$$

die Volumabnahme eines gleichen Volumens Quecksilbers in demselben Druckintervall bei 25·0° ist. Die Differenz zwischen (1) und (2) lässt sich aber gleichfalls darstellen durch:

$$\frac{w - w'}{13{\cdot}534}(1 - P_1\beta'),$$

wo 13·534 das spezifische Gewicht des Quecksilbers bei 25·0° ist.

Wir können also schreiben[1]):

$$\frac{W}{D}(P_1 - P_2)(\beta - \beta') = \frac{w - w'}{15{\cdot}534}(1 - P_1\beta').$$

Somit:
$$\beta - \beta' = \frac{w - w'(1 - P_1\beta')D}{13{\cdot}534\, W(P_1 - P_2)}.$$

Also:
$$\beta = \frac{(w - w')(1 - P_1\beta')D}{13{\cdot}534\, W(P_1 - P_2)} + \beta'. \tag{1}$$

Für β', den absoluten Kompressibilitätskoeffizienten des Quecksilbers zwischen 1 und 1500 Atm., setzen wir (bei 25·0°) im Anschluss an Bridgmans[2]) Messungen $4 \cdot 10^{-6}$.

2. Die Versuche.

Das soeben Mitgeteilte lässt sich am besten erläutern durch Beschreibung eines Versuchs unter Mitteilung der erhaltenen Zahlenwerte.

[1]) Streng genommen, müssten wir $\{1-(P_1-1)\beta'\}$ schreiben. Da β' sehr klein ist, können wir vorgehen, wie oben angegeben ist.

[2]) Proceed. Amer. Acad. of Arts and Sciences 47, 377 (1911).

a) Festlegung der Kurve I.

Gewicht des Piezometers + *Hg* + Vaseline[1])	101·2047 g
„ „ „ + „	20·4458 g
Gewicht des *Hg*	80·7589 g

Bei einem Vorversuch fanden wir, dass der Kontakt sich bereits bei etwa 100 Atm. einstellte. Da wir als Nullpunkt einen etwas höhern Druck wünschten, wurde noch etwas Quecksilber zugesetzt.

Das Gewicht des Quecksilbers war nunmehr 80·8224 g. Der Druck, bei welchem sich der Kontakt einstellte, ergab sich zu 232 Atm.

Ferner fanden wir:

Nach Zusatz von weitern	0·0265 g Quecksilber,	Druck	451·6 Atm.
„ „ „ „	0·0353 „	„ „	747·7 „
„ „ „ „	0·0281 „	„ „	992·4 „
„ „ „ „	0·0274 „	„ „	1252 „
„ „ „ „	0·0245 „	„ „	1482 „

Mittels dieser Werte wurde nun die Kurve I in grossem Massstabe auf Millimeterpapier gezeichnet, wobei wir 0·1 mg = 1 mm (Ordinaten) und 1 Atm. = 1 mm (Abszissen) wählten.

b) Festlegung der Kurve II.

Nachdem in der oben (S. 73) beschriebenen Art und Weise manipuliert war, fanden wir.

Gewicht des Piezometers + *Hg*	25·6930 g
„ „ „	25·4419 „
Gew. des *Hg*	5·2511 g

Gewicht des Piezometers + *Hg* + Zuckerlösung	31·7360 g
„ „ „ + *Hg*	25·6930 „
Gew. der Zuckerlösung	6·0430 g

Der Druck, bei dem sich jetzt der Kontakt einstellte, ergab sich zu 238·5 Atm.

Nach Zusatz von weitern	0·4828 g *Hg*	Druck	423·1 Atm.
„ „ „ „	0·5121 „ „	„	630·4 „
„ „ „ „	0·5253 „ „	„	853·2 „
„ „ „ „	0·3589 „ „	„	1017·0 „
„ „ „ „	0·4853 „ „	„	1252·0 „
„ „ „ „	0·5191 „ „	„	1509·0 „

[1]) Der Stopfen *D* war mit Vaseline eingefettet, vgl. S. 71. Das Gewicht des letztern betrug 3·9 mg.

Sollen diese Werte in einer Kurve festgelegt werden, die in demselben Massstabe wie Kurve I gezeichnet ist (Ordinaten: 1 mm = 0·1 mg *Hg*, Abszissen: 1 mm = 1 Atm.), so würde man ein unbequem grosses Blatt Papier verwenden müssen. Aber es ist gar nicht nötig, die Kurve zu zeichnen, da man die aus der Kurve I abgelesenen Korrekturen direkt an den Zahlenwerten, die sich auf Kurve II beziehen, anbringen kann, wie wir im folgenden zeigen werden.

Aus unserer Kurve I, deren Ordinaten die Werte von w' bei den entsprechenden Drucken angeben, finden wir, dass im Druckintervall 238·5—423·1 Atm. der von w (in Kurve II) abzuziehende Wert (230 — 8) Zehntelmilligramm beträgt.

So entsteht folgende Tabelle 22.

Tabelle 22.

Druckintervall	Wert von w'
238·5— 423·1 Atm.	230— 8 = 0·0222 g
423·1— 630·4 „	479— 230 = 0·0249 „
630·4— 853·2 „	740— 479 = 0·0261 „
853·2—1017·0 „	925— 740 = 0·0185 „
1017·0—1252·0 „	1173— 925 = 0·0248 „
1252·0—1509·0 „	1423—1173 = 0·0250 „

Beispielsweise berechnet sich nunmehr der Kompressibilitätskoeffizient unserer Zuckerlösung im Druckintervall 238·5—423·1 Atm. (bei 25·0°) nach Gleichung (1) auf S. 74 zu:

$$\beta_{\substack{238\cdot5\\423\cdot1}} = \frac{(0\cdot4828 - 0\cdot0222)\,(1 - 423\cdot1\,.\,0\cdot000\,004)\,1\cdot0732}{13\cdot534\,.\,6\cdot0430\,(423\cdot1 - 238\cdot5)} + 0\cdot000\,004$$

oder:

$$\beta_{\substack{238\cdot5\\423\cdot1}} = 0\cdot000\,0367\,.$$

Unsere Tabelle 23 enthält die in dieser Weise aus obigen Versuchsdaten berechneten Kompressibilitätskoeffizienten $\beta\,.\,10^6$ der Zuckerlösung (20 g Zucker in 100 ccm). Das spezifische Gewicht derselben wurde in zwei unabhängigen Versuchen mit dem Pyknometer (Inhalt ca. 25 ccm) zu $d\,\frac{25\cdot0^0}{4^0} = 1\cdot0732$ ermittelt.

Tabelle 23.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta\,.\,10^6$
238·5— 423·1	36·7
423·1— 630·4	34·7
630·4— 853·2	33·3
853·2—1017·0	32·9
1017·0—1252·0	29·6
1252·0—1509·0	29·1

Zur Kontrolle der erhaltenen Kompressibilitätskoeffizienten wurde eine zweite Reihe Messungen mit einem neuen Piezometer ausgeführt. Die mit diesem Instrument erhaltenen Daten sind in Tabelle 24 zusammengestellt:

Tabelle 24.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
313·5— 643·5	35·5
643·5— 860·0	33·7
860·0—1340·0	30·1

Tabelle 25 enthält zusammenfassend sämtliche Kompressibilitätsbestimmungen:

Tabelle 25.

Temperatur 25·0°.

Druckintervall (Atm.)	$\beta . 10^6$
238·5— 423·1	36·7
313·5— 643·5	35·5
423·1— 630·4	34·7
643·5— 860·0	33·7
630·4— 853·2	33·3
853·2—1017·0	32·9
860·0—1340·0	30·1
10170 —1252·0	29·6
1252·0—1509·0	29·1

j) Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion des Druckes.

Nachdem nunmehr die Kompressibilitätskoeffizienten unserer Zuckerlösung als Funktion des Drucks bekannt geworden sind, können wir uns den Korrektionen zuwenden, von denen auf S. 69 die Rede war.

1. Korrektion für die Konzentration der Säure.

Dieselbe ergibt sich ohne weiteres aus den ermittelten Kompressibilitätskoeffizienten; für 1500 Atm. z. B. wird das Volumen der Zuckerlösung um 100 . 1500 . 0·0000291 = 4·4 % geringer, die Konzentration der Säure somit um denselben Betrag vergrössert. Da es sich um eine stark dissociierte Säure handelt, wird also die Reaktionsgeschwindigkeit bei diesem Druck infolge der Kompression um 4·4 % erhöht. Die in dieser Weise anzubringenden Korrektionen bei den verschiedenen Drucken sind in Tabelle 26 verzeichnet.

Tabelle 26.

Druck in Atm.	Korrektion in Prozenten
0	0
481·2	— 1·7
727·4	— 2·4
980·0	— 2·9
1508·0	— 4·4

2. Korrektion für die Konzentration des Zuckers.

Ehe wir dieselbe berechnen, wollen wir etwas näher auf die Abweichung vom Massenwirkungsgesetz eingehen, die die Konzentration der Zuckerlösung im Reaktionsverlauf hervorruft.

Ostwald[1]) und Spohr[2]) hatten gefunden, dass die Konstante der Inversion, die sich nach der Gleichung:

$$k = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A-x}$$

berechnen lässt, und die (bei konstanter Säurekonzentration) unabhängig sein soll von der Konzentration des Zuckers, dies tatsächlich nicht ist, sondern mit dem Zuckergehalt der Lösung beträchtlich ansteigt.

Unsere Tabelle 27 enthält die betreffenden Versuchsergebnisse von Ostwald (Inversion von Rohrzuckerlösungen mit halbnormaler Salzsäure bei 25°).

Tabelle 27.

Prozente Zucker	Geschwindigkeitskonstante
40	29·16
20	22·87
10	20·63
4	19·15

während die Daten von Tabelle 28 sich auf Spohrs entsprechende Versuche bezieht. (Inversion bei 25° mittels halbnormaler Bromwasserstoffsäure.)

Tabelle 28.

Prozente Zucker	Geschwindigkeitskonstante
30	27·21
20	24·21
10	21·00
2	20·47

Die Erklärung für diese scheinbare Abweichung wurde dann später von Ernst Cohen[3]) gegeben, der zeigte, dass die Geschwindigkeit bei gegebener Säurekonzentration und bei wechselndem Gehalt an Zucker

[1]) Journ. f. prakt. Chemie **31**, 315 (1885).
[2]) Journ. f. prakt. Chemie **33**, 265 (1886).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 442 (1897).

sich a priori berechnen lässt, falls man dem Volumen des Zuckers in der Lösung Rechnung trägt.

Da nun bei unsern Druckversuchen die Zuckerkonzentration infolge der Kompressibilität des Reaktionsgemisches (bei gegebener Säurekonzentration) eine variable ist, so muss derselben Rechnung getragen werden.

Aus Tabelle 27 ergibt sich, dass eine Änderung des Zuckergehalts um 1% (bei 25° und bei 1 Atm. Druck) einer Änderung der Inversionskonstante von 1 bis 2% entspricht, während sich aus Tabelle 28 dafür gleichfalls 1—2% berechnet. Da es sich hier um eine sehr geringe Korrektionsgrösse handelt, die bei den niedrigern Drucken selbst ganz innerhalb der Versuchsfehler fällt, so dürfen wir diese Zahl (1·2%) auch bei den Drucken, die grösser als 1 Atm. sind, in Rechnung bringen.

Unsere Tabelle 29 enthält die nötigen Daten, die zur Berechnung der Erhöhung der Zuckerkonzentration bei hohen Drucken benutzt wurden, sowie die Anzahl Prozente, um welche die unter Druck beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit vermindert werden muss, um dieselbe auf konstante Zuckerkonzentration (20%) zu reduzieren.

Tabelle 29.

Druck in Atm.	Kompressibilitätskoeffizient der Lösung	Korrigierte Zuckerkonzentration in Proz.	Korrektion der Inversionsgeschwindigkeit in Proz.
1	—	20·0	0
481·2	$35{\cdot}5 \cdot 10^{-6}$	20·3	— 0·4
727·4	33·3	20·5	— 0·6
980	30·1	20·6	— 0·7
1500	29·1	20·9	— 1·1

3. Der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir können nunmehr unter Heranziehung der in den Tabellen 26 und 29 gefundenen Korrektionen endgültig den Einfluss des Drucks auf die Inversionsgeschwindigkeit berechnen.

Unsere Tabelle 30 enthält die dazu erforderlichen Daten, sowie das Resultat der Berechnung.

Tabelle 30.

Druck in Atm.	Nicht korrigierter Wert von $k_p \cdot 10^6$	Korrektion für die Säurekonzentration in Proz.	Korrektion für die Zuckerkonzentration in Proz.	Gesamtkorrektion in Proz.	Korrigierter Wert von $k_p \cdot 10^6$
1	243	0	0	0	243
481·2	226	— 1·7	— 0·4	— 2·1	221
727·4	218	— 2·4	— 0·6	— 3·0	211·5
980·0	205	— 2·9	— 0·7	— 3·6	198
1508·0	191	— 4·4	— 1·1	— 5·5	180·5

Die in der letzten Kolumne verzeichneten Werte der Reaktionsgeschwindigkeit haben wir in grossem Massstabe auf Millimeterpapier aufgetragen (Abszissen, Drucke, 1 mm = 1 Atm., Ordinaten, Reaktionsgeschwindigkeiten, 1 mm = 1) und die so erhaltenen Punkte mittels eines Kurvenlineals durch einen möglichst glatt verlaufenden Kurvenzug vereinigt. Die Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit bei 1, 500, 750, 1000, bzw. 1500 Atm. sind in Tabelle 31 verzeichnet.

Tabelle 31.

Reaktionsgeschwindigkeit bei 25·0°.

20 g Rohrzucker in 100 ccm Lösung *HCl* $^1/_{16}$-norm.

Druck in Atm.	$k_p \cdot 10^6$
1	243
500	220
750	210
1000	197·5
1500	181

k) Das Gesetz, welches den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit beherrscht.

In ganz analoger Weise, wie er dies für den Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Temperatur tat, hat van 't Hoff unter Zugrundelegung gewisser thermodynamischen Betrachtungen eine Formel abgeleitet, die den Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit zum Ausdruck bringen soll[1]).

Als Ausgangspunkt wählen wir die bekannte Plancksche Gleichung[2]), die die Verschiebung des Gleichgewichts durch Druck beschreibt:

$$\frac{dlK}{dp} = \frac{\Delta V}{RT}.$$

Hierin ist K die Gleichgewichtskonstante der Systeme, die sich ineinander (bei der Temperatur T) umwandeln, p der Druck (in kg pro qm), ΔV die Volumänderung, die die Umwandlung eines Kilomols des ersten Systems in das zweite begleitet.

Ist k_1 die Geschwindigkeitskonstante, die sich auf das erste System bezieht, k_2 die entsprechende Grösse für das zweite, so gilt bekanntlich:

$$K = \frac{k_2}{k_1}.$$

---

[1]) Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie. 2. Aufl. Braunschweig 1901, S. 237. Ernst Cohen, Jacobus Henricus van 't Hoff, Sein Leben und Wirken, Leipzig 1912, S. 547.

[2]) Wied. Ann. **32**, 462 (1887).

Also: $\frac{dlK}{dp} = \frac{dlk_2}{dp} - \frac{dlk_1}{dp} = \frac{\varDelta V}{RT} = \frac{V_2}{RT} - \frac{V_1}{RT}$,

wenn V_2 das Volumen des zweiten, V_1 dasjenige des ersten Systems darstellt. $\frac{dlk}{dp}$ liesse sich dann möglicherweise durch eine Gleichung von der Form:

$$\frac{dlk}{dp} = \frac{V}{RT} + \text{konst.}$$

darstellen. V ist tatsächlich eine Funktion des Drucks p. Nimmt man V in erster Annäherung als konstant an, so findet man:

$$\frac{dlk}{dp} = \text{konst.} \qquad (\alpha)$$

Inwiefern die obige Annahme den Tatsachen entspricht, hat der Versuch zu entscheiden. Unsere Gleichung (α) sagt aus, dass gleiche Druckdifferenzen gleiche Geschwindigkeitsquotienten liefern sollen.

In der Tabelle 32 findet man in der Kolumne 3 diese Quotienten für ein Druckintervall von 500 Atm. Daneben sind in den Kolumnen 4 und 5 die Werte von k_p berechnet, die sich aus der linearen Gleichung:

$$k_p = a + bp$$

berechnen lassen. Den Werten der vierten Kolumne sind die bei 1 und 1500 Atm. gefundenen Werte von k_p zugrunde gelegt ($a = 243$; $b = -0{\cdot}04136$), den Werten der fünften Spalte die, welche sich auf den bei 1, bzw. 750 Atm. beobachteten Werten von k_p gründen ($a = 243$; $b = -0{\cdot}0446$).

Tabelle 32.

Druck in Atm.	$k_p \cdot 10^6$ beobachtet	$\frac{k_1}{k_p}$ nach Gleichung (α)		$k_p \cdot 10^6$	$k_p \cdot 10^6$
1	243	1·10	(1—500)	(243)	(243)
250	231	1·11	(500—1000)	232·7	231·9
500	220	1·09	(1000—1500)	222·3	220·7
750	210	1·10	(250—750)	212	(210)
1000	197·5	1·10	(750—1250)	201·6	198·4
1250	190			191·3	187·5
1500	181			(181)	176·1

Die Tabelle zeigt, dass sich die Reaktionsgeschwindigkeiten sowohl mittels der Gleichung:

$$\frac{dlk}{dp} = \text{konst.},$$

wie durch: $k_p = a + bp$

in dem Intervall 1—1500 Atm. beschreiben lassen, dass eine Wahl zu treffen in dem hier studierten Falle nicht möglich ist. Eine Diskussion scheint uns verfrüht und muss verschoben werden, bis das Studium anderer Reaktionen gezeigt hat, inwiefern der Gleichung (α), bzw. der linearen Gleichung eine allgemeinere Bedeutung beizulegen ist.

Dann ist auch näher auf die merkwürdige, von Stern (vgl. S. 51) beobachtete Erscheinung einzugehen, dass bei Verwendung mancher Säuren der Druck einen beschleunigenden Einfluss auf die Inversionsgeschwindigkeit ausübt, bei andern dagegen, wie hier (bei der Salzsäure) einen verzögernden. Über derartige Versuche hoffen wir, demnächst zu berichten.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, das uns instand setzt, bei hohen Drucken (1—1500 Atm.) Reaktionsgeschwindigkeiten mit derselben Genauigkeit zu messen, wie bei 1 Atm.

2. Dieses Verfahren wurde angewandt auf das Studium des Druckeinflusses auf die Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzuckerlösungen durch Salzsäure ($^1/_8$- und $^1/_{16}$-norm.) bei 25·0°.

3. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird bei 500 Atm. um etwa 8%, bei 1000 Atm. um etwa 19%, bei 1500 Atm. um etwa 26% herabgesetzt.

Der Schluss, „dass der Druckeinfluss bei Flüssigkeiten wohl fast immer als verschwindend klein anzusehen ist"[1], lässt sich also nicht aufrecht erhalten.

4. Im Druckintervall 1—1500 Atm. lässt sich bei konstanter Säure- und Zuckerkonzentration der Druckeinfluss auf die Geschwindigkeit der Inversion beschreiben durch die Gleichung:

$$\frac{dlk}{dp} = \text{konst.}$$

(gleiche Druckintervalle liefern gleiche Geschwindigkeitsquotienten), ebenso gut aber mittels der linearen Gleichung:

$$k_p = a + bp.$$

[1] Handbuch der anorg. Chemie, herausgegeben von O. Dammer, Stuttgart 1903, Bd. IV, S. 73.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
im März 1913.

Piezochemische Studien. XI.

Die Gültigkeit des ersten Faradayschen elektrolytischen Gesetzes bei hohem Druck.

Von
Ernst Cohen.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 4. 13.)

Einleitung.

Bei den Versuchen über den Einfluss des Drucks auf die Affinität, die ich mit den Herren Katsuji Inouye, Euwen, Sinnige und Timofejew ausführte[1], wurde bisher stillschweigend vorausgesetzt, dass die elektrische Ladung eines beliebigen Ions sich unter dem Einflusse des Drucks nicht ändert. Dass die Temperatur (im Intervall 20 bis 250°) keinen Einfluss ausübt, ist von Th. W. Richards und Stull nachgewiesen worden[2]; über den Einfluss des Drucks liegt nur eine kurze Mitteilung Merrills vor[3], der in einigen orientierenden Versuchen bis etwa 100 Atm. (in Luft) keine Abweichungen finden konnte, die die Versuchsfehler (etwa 0·015%) überschritten. Die nachstehend beschriebenen Versuche verfolgen den Zweck, zu ermitteln, ob sich in dem von uns früher benutzten Druckintervall (1 bis 1500 Atm.) Abweichungen vom ersten Faradayschen Gesetz nachweisen lassen, ob, mit andern Worten, der Druck einen Einfluss auf die Ladung der Ionen ausübt. Sollte dies tatsächlich der Fall sein, so wäre dieses Ergebnis in den früher mitgeteilten Berechnungen zu berücksichtigen.

Das Versuchsverfahren.

Zwei identische Coulometer wurden mit derselben Silbernitratlösung beschickt und in denselben Stromlauf geschaltet. Das eine Coulometer befand sich bei Atmosphärendruck, während das andere in einem Kompressionsapparate dem betreffenden Drucke unterworfen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 1 (1909); **75**, 1, 219 (1910); **78**, 299 (1912).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **42**, 621 (1903).
[3]) Physical Review **10**, 167 (1900).

wurde. Nach der Elektrolyse wurden die Coulometer möglichst gleichmässig ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Den verschiedenen Apparaten und Manipulationen seien nunmehr einige Worte gewidmet.

A. Der Druckapparat.

Da Form und Dimensionen der Coulometer im engsten Zusammenhang stehen mit der Art und Weise, in welcher der Druck auf eines derselben ausgeübt wurde, sei in erster Linie bemerkt, dass bei diesem Versuch der in unsern Piezochemischen Studien IX[1]) beschriebene Druckautomat zur Verwendung kam. Das betreffende Coulometer befand sich in dem mit Mineralöl gefüllten Hohlraum der Kompressionsbombe (K. B.); dieser Raum hat 4 cm Durchmesser und ist etwa 10·5 cm hoch. Der Druck (bis 1500 Atm.) wurde während der Versuchszeit, die zwischen acht und zehn Stunden variierte, mit Schwankungen von 1 Promille auf automatischem Wege konstant gehalten. Da die Temperatur nach Richards und Stulls Versuchen im Intervall 1 bis 250° keinen Einfluss auf das elektrochemische Äquivalent des Silbers ausübt, war die K. B. nicht in einem Thermostaten, sondern in der Luft aufgehängt.

Da das Coulometer in der K. B. ganz von Öl umgeben ist, und dieses beim Erhöhen des Drucks in das Coulometer eindringt, mussten wir demselben eine solche Form geben, dass in den zur Elektrolyse bestimmten Teil Öl[2]) nicht eindringen konnte. Dieses würde die Lösung, sowie den Silberniederschlag in unliebsamer Weise verschmiert und das Erhalten genauer Resultate illusorisch gemacht haben. Nach zahlreichen Vorversuchen gelang es tatsächlich, ein Coulometer zu konstruieren, das diesen Anforderungen nach jeder Richtung genügt und ein bequemes und genaues Arbeiten gestattet.

B. Die Coulometer.

Die Benutzung von Platinschalen haben wir von vornherein ausschliessen zu müssen geglaubt. Dieselben sind im allgemeinen zu biegsam; infolgedessen fallen die Silberteilchen bei den Manipulationen des Auswaschens und Trocknens leicht von der Wand herab und müssen speziell gesammelt werden, was nur allzuleicht zu Fehlern Anlass gibt. Da nun Vorversuche ergeben hatten, dass sich bei gegebener Konzentration der Silberlösung stets eine solche Stromdichte auffinden lässt, die einen völlig haftenden Niederschlag liefert, war es wichtig, die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 32 (1913).

[2]) Das benutzte Öl wirkte, wie spezielle Versuche gezeigt hatten, selbst bei 30° nach mehrtägigem Stehen nicht auf die Silbernitratlösung ein.

Coulometer so einzurichten, dass beim Auswaschen auch die kleinsten Teilchen festhaftend auf der Wand sitzen bleiben.

Dieses gelingt nun leicht, wenn man das Silber auf platiniertem Glas niederschlägt. Dann ist aber die Anforderung zu stellen, dass das aus Glas gefertigte Coulometer sein Gewicht während der Manipulationen, die während und nach der Elektrolyse mit demselben ausgeführt werden, nicht ändert.

Solche Coulometer lassen sich nun folgenderweise in beliebiger Zahl mit sehr geringem Kostenaufwand herstellen: In ein etwa 3 cm weites Glasrohr (Fig. 1) wird ein Platindraht eingeschmolzen, der nach dem Einschmelzen mittels eines Glasstabs auf die Röhrenwand gedrückt wird. Man bestreicht die Wand nunmehr bis zu einer gewissen Höhe mit Glanzplatinlösung[1]) und brennt in bekannter Weise das Platin auf dem Glase ein. Zu diesem Zwecke wird während des Erhitzens in der Gebläseflamme ein schwacher Sauerstoffstrom (einer Bombe entnommen) in das Glasrohr geblasen. Nur in dieser Weise gelingt es, einen festhaftenden Platinüberzug auf der Glaswand anzubringen.

Bei 1 Atm. benutzte ich zwei Arten von Coulometern. Die erste Art (Fig. 1) setzte sich aus folgenden Teilen zusammen: *C* ist ein Deckel aus Hartgummi, der lose auf der Glasröhre aufsitzt. *D* ist eine Schraube aus reinstem Münzsilber (siehe unten), in die ein Kupferdraht eingeschraubt ist, der das Coulometer in die Stromleitung (+) einzuschalten gestattet.

B ist ein zylindrisches Silberblech (2 mm stark), gleichfalls aus reinstem Münzsilber. Dieser ist federnd und lässt sich unter dem Deckel *C* auf *D* aufdrücken.

Man schlägt *B* in Filtrierpapier ein (Schleicher und Schüll, mit Flussäure ausgewaschen) und befestigt es an drei Stellen mit einem Garnfaden. Die so entstehende Papierhülse wird am untern Ende mit einer Spur Siegellack geschlossen.

Der kleine Apparat, der in Fig. 1 in natürlicher Grösse dargestellt ist, wird nunmehr in einen Holzblock eingesetzt, der eine Kupferplatte als Boden hat. Die Spitze *P* ruht auf dieser Platte, die mittels eines angelöteten Kupferdrahts in die (—) Stromleitung eingeschaltet wird.

Die zweite Art Coulometer, die bei hohem Druck stets zur Verwendung kam, bei 1 Atm. in einigen Versuchen benutzt ward, und der wir den Namen Antichambrecoulometer (A. C.) beilegen möchten, ist in Fig. 2 in natürlicher Grösse abgebildet.

[1]) Von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. zu beziehen.

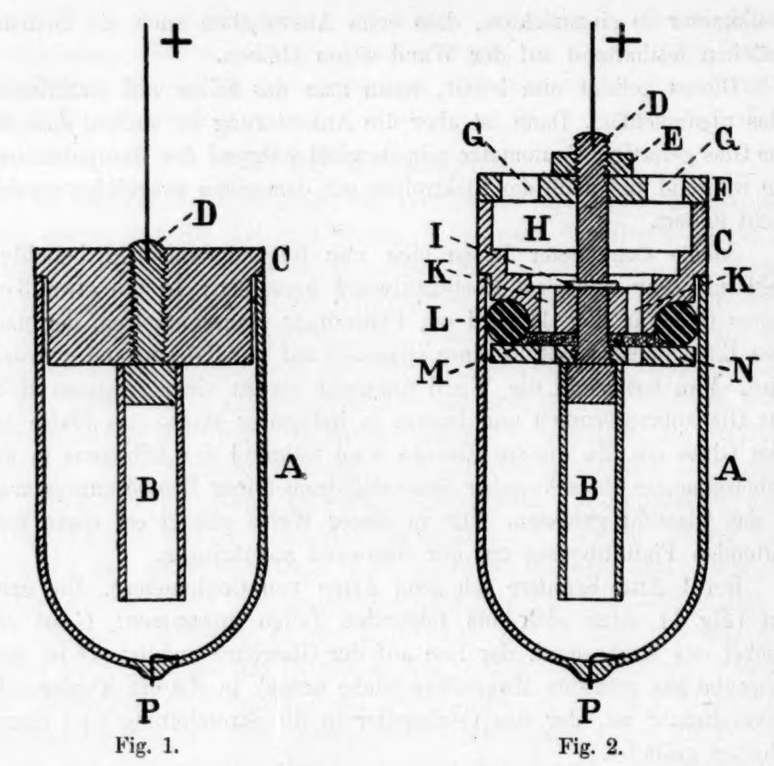


Fig. 1. Fig. 2.

Dasselbe unterscheidet sich nur dadurch von dem beschriebenen Coulometer (für 1 Atm.), dass es eine Vorrichtung besitzt, die dem Eindringen von Öl bei erhöhtem Druck vorbeugt.

Zu diesem Zwecke enthält der Hartgummideckel einen Hohlraum *C*. Der Inhalt desselben wird so gewählt, dass bei den höchsten zu verwendenden Drucken das in den Apparat gepresste Öl dort völlig Aufnahme finden kann. Setzen wir den Kompressibilitätskoeffizienten der Silbernitratlösung gleich dem des Wassers $= 50 . 10^{-6}$, den zu verwendenden Höchstdruck 1500 Atm., den Inhalt von *A* 40 ccm, so soll der Hohlraum *A* wenigstens $1500 . 40 . 50 . 10^{-6}$ ccm $= 3$ ccm fassen können.

B und *D* sind auch hier aus reinstem Münzsilber gefertigt.

Soll der Apparat zum Versuch vorbereitet werden, so umgibt man *B* (wie oben beschrieben) mit Filtrierpapier, füllt *A* ganz mit der betreffenden Silbernitratlösung und setzt den Deckel auf. Die Lösung steigt durch die Öffnungen *K* und *K* in den Hohlraum. Damit sie darin stehen bleibt, muss der Deckel hermetisch auf dem Glasrohr *A* schliessen.

Zu diesem Zwecke befindet sich unter dem Deckel die Hartgummiplatte *N* und zwischen dieser und der untern Seite des Deckels ein Gummiring *L* (Schirmring). Man legt nunmehr die von zwei Öffnungen, *G* und *G*, versehene Hartgummiplatte *F* auf den Deckel, setzt die Schraubenmutter *E* (aus reinstem Münzsilber!) auf *D* und dreht die Mutter fest. Infolgedessen drückt die Platte *N* den Gummiring *L* zusammen, und dieser ruft einen hermetischen Schluss des Deckels gegen die Glaswand von *A* hervor, so dass *H* mit Flüssigkeit gefüllt bleibt. Man füllt *H* so weit mit der Silbernitratlösung, bis dieselbe in die Öffnungen *G G* steigt.

Da die Schraube *D*, welche die Lösung in *H* durchsetzt, sich an der Elektrolyse beteiligt, lösen sich während derselben kleine Silberteilchen von *D* ab, die durch die Öffnungen *K* und *K* in das eigentliche Coulometer *A* gelangen und das Gewicht des abgeschiedenen Silbers fälschen würden.

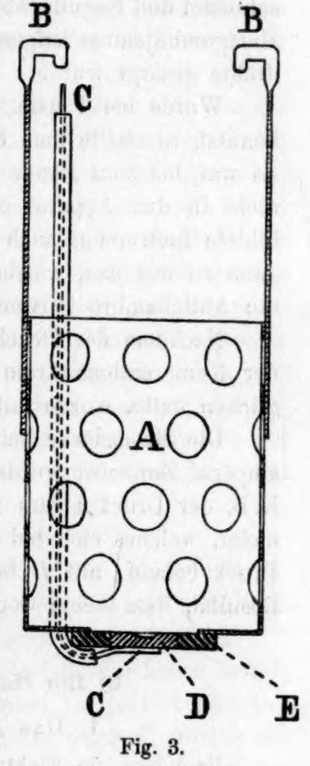


Fig. 3.

Um diesem Übelstande vorzubeugen, wird eine dünne Schicht Baumwolle bei *M* eingeschaltet, die diese Teilchen zurückhält. Der ganze Apparat wird in das durchlochte Messingkörbchen *A* (Fig. 3) eingesetzt, das mittels der Haken *BB* an den Deckel der Kompressionsbombe aufgehängt wird. Den Boden *E* dieses Körbchens bildet eine Hartgummiplatte *E*, in die eine Kupferplatte *D* eingelassen ist. Der Zuleitungsdraht (—) *C* ist von einem Gummischlauch umgeben. *C* (Fig. 3) und *D* (Fig. 2) werden mit den Polschrauben des Deckels der Kompressionsbombe verbunden.

Sodann wird das Ganze mit paraffiniertem Papier umgeben, um jeglichem Kontakt mit der Wand der K. B. vorzubeugen.

C. Die Ausführung der Versuche.

a) Die Elektrolyse.

Nachdem die Coulometer mit einer 10%igen Silbernitratlösung (das Salz war mehrfach umkristallisiert worden)[1] und den Silberelek-

[1] Vgl. F. E. Smith, Mather und Lowry, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A. **207**, 545 (1908).

troden beschickt waren (das verwendete Münzsilber war mir von meinem Freunde Dr. Hoitsema, dem Münzwardein der niederländischen Reichsmünze hierselbst in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt worden), wurden sie in den Stromkreis eingeschaltet. Derselbe enthielt einen grössern Akkumulator, ein Milliampèremeter, sowie einen Stromschlüssel und Regulierwiderstand. Sämtliche Apparate waren auf schweren Hartgummiplatten aufgestellt, während für Luftisolation der Verbindungsdrähte gesorgt wurde.

Wurde bei 1 Atm. ein Coulometer, wie es in Fig. 1 abgebildet ist, benutzt, so stellte man es in einem grössern Becherglase unter Öl auf. Es war bis zum Rande mit Silbernitratlösung gefüllt, so dass das Öl nicht in den Apparat eindringen konnte. Wurde das in Fig. 2 abgebildete Instrument auch bei 1 Atm. verwendet, so manipulierte man es ganz so wie das, welches sich in der K. B. befand, d. h. es wurde die Antichambre teilweise mit Öl gefüllt.

Nachdem der Druckautomat in Gang gesetzt war, und die infolge der Kompressionswärme eingetretene Temperaturerhöhung sich ausgeglichen hatte, wurde mit der Elektrolyse angefangen.

Die Stromstärke betrug in den meisten Versuchen 30 bis 40 Milliampère. Zunächst wurde ein Versuch angestellt, bei dem auch in der K. B. der Druck 1 Atm. war. Wir wollen im nachstehenden das Coulometer, welches sich bei 1 Atm. befand, mit *A*, das, welches sich unter Druck befand, mit *B* bezeichnen. Der genannte Versuch lieferte das Resultat, dass beide Coulometer (bei 1 Atm.) 0·8466 g Silber lieferten.

b) Die Manipulation nach der Elektrolyse.

1. Das Auswaschen und Trocknen.

Nachdem die Elektrolyse beendet war (8 bis 12 Stunden), wurden die Coulometer nach Ablassen des Drucks zunächst äusserlich mit Äther gereinigt. Sodann wurde die Silbernitratlösung über ein kleines Filter abgegossen. Das Waschen mit heissem Wasser (80°) wurde so lange fortgesetzt, bis sich in dem ablaufenden Wasser Silber nicht mehr nachweisen liess. Diese Manipulation erforterte etwa 30 Minuten. Sodann wurde mit reinstem Alkohol, dann mit trockenem Äther nachgewaschen und bei 160° getrocknet.

Dass die Glasgefässe bei diesen Operationen ihr Gewicht nicht ändern, zeigt folgender Versuch:

Coulometer 1. Vor dem Versuch 19·2717 g.
Nach „ „ 19·2717 „

Coulometer 2.	Vor dem Versuch	18·9014 g
	Nach „ „	18·9014 „
Coulometer 3.	Vor „ „	22·4913 „
	Nach „ „	22·4913 „

Die Filter wurden nach dem Auswaschen stets mikroskopisch auf etwa vorhandene Silberflitter untersucht; in keinem der ausgeführten Versuche liess sich auch nur die geringste Spur Silber auf dem Filter nachweisen.

Auch wurden einige Versuche ausgeführt, bei denen die Glasgefässe mit dem Silberniederschlage in einem Alkohol-Bunsenbrenner bis zum Weichwerden des Glases erhitzt wurden. Vorversuche hatten ergeben, dass eine Gewichtsänderung der leeren Coulometer sich unter diesen Verhältnissen nicht nachweisen liess. Auch das Gewicht des Silberniederschlags (etwa 1·5 g) änderte sich beim Erhitzen weniger als einige Hundertstelmilligramm.

Nach dem Erhitzen wurden die Coulometer in einem Messinggestell in einen Exsikkator gestellt, der Schwefelsäure enthielt. Darin verblieben sie während zwei Stunden und wurden dann gewogen.

Bemerkt sei noch, dass die Coulometer nach dem Entfernen des Öls an der Aussenseite niemals mit den Fingern berührt, sondern stets mit einer stark vergoldeten Pinzette angefasst wurden.

2. Die Wägungen.

Die Wägungen wurden auf einer Bungeschen Wage mit Fernrohrablesung ausgeführt, die $^1/_{100}$ Milligramm abzulesen gestattete.

Ob die benutzten Gewichte richtig waren, spielt hier keine Rolle[1]), da zur Wägung des Silbers, das einem bestimmten Doppelversuche entstammte, stets dieselben Gewichtsstücke benutzt wurden. Mittels des Reiters wurde dann weiter das Gleichgewicht hergestellt. Als Tara benutzten wir ein nach Form und Inhalt dem Coulometer ähnliches platiniertes Glasgefäss.

Das Coulometergefäss selbst hing während der Wägung in einem Gestell aus schwervergoldetem dünnen Kupferdraht.

D. Die Versuchsergebnisse.

Nachstehende Tabelle enthält die wichtigsten Versuchsergebnisse. Wie oben bereits betont wurde, befand das mit *A* bezeichnete Coulo-

[1]) Dieselben waren tatsächlich einem Gewichtssatze von Ruprecht (platiniert) entnommen und nach der von Th. W. Richards beschriebenen Methode, Zeitschr. f. physik. Chemie **33**, 605 (1900), geeicht.

meter sich bei 1 Atm., das mit B bezeichnete bei dem betreffenden Drucke. A_1 bedeutet, dass ein Coulometer, wie in Fig. 1 abgebildet ist, verwendet wurde, A_2, dass das in Fig. 2 dargestellte zur Verwendung kam. B bezieht sich stets auf das Antichambrecoulometer. Die Zahlenwerte (hinter A, bzw. B angegeben) bedeuten die Anzahl Gramme ausgeschiedenen Silbers.

Temperatur 15°.

1 Atm.	500 Atm.	1000 Atm.	1500 Atm.
Erste Reihe.			
A_1 1·5543	A_1 1·4002	A_1 0·6338	A_1 1·6408
B 1·5544	B 1·4002	B 0·6338	B 1·6408
Zweite Reihe.			
A_2 1·6804	A_2 1·4595	nicht	A_2 1·5096
B 1·6804	B 1·4595	wiederholt	B 1·5096

Die Tabelle zeigt, dass sich die Ladung der Ionen im Druckintervall 1—1500 Atm. nicht um 1 in 17000 ändert.

Zusammenfassung.

1. Es wurde ein Coulometer konstruiert, das sich zu Messungen bei hohen Drucken eignet.

2. Mit Benutzung des früher beschriebenen Druckautomaten wurde die im Druckintervall 1—1500 Atm. ausgeschiedene Menge Silber bei der Elektrolyse von Silbernitratlösungen ermittelt, wobei sich ergab, dass dieselbe vom Druck unabhängig ist, m. a. W., dass das Faradaysche Gesetz auch unter hohem Drucke (mit einer Genauigkeit von 1 zu 17000) gültig bleibt.

Utrecht, van't Hoff-Laboratorium,
im April 1913.

Kolorimetrische Untersuchungen der Neutralsalzwirkung.

II. Mitteilung: Bromwasserstoff.

Von

Bohdan von Szyszkowski.

(Eingegangen am 22. 4. 13.)

In meiner letzten Abhandlung über Neutralsalzwirkung[1]) wurde der Einfluss der Bromide auf die Empfindlichkeit des Methylorange gegen die Wasserstoffionen des Bromwasserstoffs nicht untersucht; um aber ein vollständiges Bild der Erscheinung zu schaffen, habe ich später Versuche mit dieser Säure aufgestellt, welche an dieser Stelle in kurzgefasster Darstellung mitgeteilt werden sollen.

Ich erspare mir die Beschreibung der Versuchsanordnung und der Methode der Messungen, welche schon in der erwähnten Abhandlung[2]) auf den S. 427—433 und 436—438 ganz ausführlich beschrieben worden sind, und gehe sofort zur Darstellung des Versuchsmaterials über.

Es wurde die Empfindlichkeit des Methylorange gegen *HBr* Wasserstoffionen in Gegenwart von verschiedenen Konzentrationen von Kalium- und Natriumbromid untersucht. Unter $C_1(H_2O)$ und $C_2(KBr)$ sind die respektiven Bromwasserstoffkonzentrationen, die denselben Farbenton in der wässerigen (C_1) und salzhaltigen (C_2) Lösung hervorrufen, angegeben. C_1/C_2 stellt ihr Verhältnis dar, welches gewissermassen als Mass der durch Salze bewirkten Steigerung der Methylorangeempfindlichkeit betrachtet werden kann.

Die Methylorangekonzentration betrug in allen Versuchen $6{\cdot}55 \,.\, 10^{-6}$ Mol/Liter.

Alle mitgeteilten Werte stellen das Mittel von drei bis fünf Versuchsreihen dar.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 426 (1912).

[2]) Loc. cit.

Kaliumbromid.

Tabelle 1.

$^1/_{10}$-norm. *KBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(KBr)$	C_1/C_2
1	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.94 \cdot 10^{-4}$	0.95
2	3.44	3.57	0.96
3	4.85	5.12	0.95
4	6.06	6.31	0.96
5	7.15	7.39	0.97

Tabelle 2.

$^1/_4$-norm. *KBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(KBr)$	C_1/C_2
1	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$2.11 \cdot 10^{-4}$	0.88
2	2.67	3.00	0.89
3	4.16	4.62	0.90
4	4.85	5.39	0.90
5	6.06	6.58	0.90
6	7.15	7.68	0.92

Tabelle 3.

$^1/_2$-norm. *KBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(KBr)$	C_1/C_2
1	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.73 \cdot 10^{-4}$	1.07
2	2.67	2.61	1.03
3	3.44	3.31	1.04
4	4.85	4.60	1.05
5	6.06	5.74	1.05
6	7.15	6.80	1.05

Tabelle 4.

1-norm. *KBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(KBr)$	C_1/C_2
1	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$1.11 \cdot 10^{-4}$	1.66
2	3.44	2.05	1.68
3	4.85	2.89	1.68
4	6.06	3.58	1.70
5	7.15	4.12	1.72

Tabelle 5.

2-norm. *KBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(KBr)$	C_1/C_2
1	$1.85 \cdot 10^{-4}$	$0.77 \cdot 10^{-4}$	2.37
2	3.44	1.23	2.79
3	4.85	1.68	2.88
4	6.06	2.03	2.99
5	7.15	2.36	3.15

Natriumbromid.

Tabelle 6.

$^1/_{10}$-norm. *NaBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(NaBr)$	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}44 \cdot 10^{-4}$	0·76
2	3·44	4·30	0·80
3	4·85	5·80	0·83
4	6·06	7·09	0·85
5	7·15	8·06	0·89

Tabelle 7.

$^1/_4$-norm. *NaBr*.

1	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}26 \cdot 10^{-4}$	0·82
2	3·44	3·98	0·86
3	4·85	5·50	0·88
4	6·06	6·73	0·90
5	7·15	7·92	0·90

Tabelle 8.

$^1/_2$-norm. *NaBr*.

1	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$	0·79
2	3·44	3·74	0·92
3	4·85	4·94	0·98
4	6·06	6·07	1·00
5	7·15	7·13	1·00

Tabelle 9.

1-norm. *NaBr*.

1	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$2{\cdot}78 \cdot 10^{-4}$	0·66
2	3·44	3·75	0·92
3	4·85	4·93	0·98
4	6·06	6·09	1·00
5	7·15	6·75	1·05

Tabelle 10.

$^3/_2$-norm. *NaBr*.

1	$1{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$	$3{\cdot}20 \cdot 10^{-4}$	0·58
2	3·44	4·23	0·81
3	4·85	4·85	1·00
4	6·06	5·35	1·13
5	7·15	5·79	1·23

Tabelle 11.

2-norm. *NaBr*.

	$C_1(H_2O)$	$C_2(NaBr)$	C_1/C_2
1	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	$3{\cdot}86 . 10^{-4}$	0·48
2	3·44	4·63	0·74
3	4·85	5·23	0·93
4	6·06	5·64	1·07
5	7·15	6·05	1·18

Zusammenstellung.

Die Besprechung der gewonnenen Resultate wird durch die Zusammenstellung der C_1/C_2-Werte für Bromide mit denjenigen für Chloride[1]) an Anschaulichkeit gewinnen. In der Tabelle 12 sind die respektiven C_1/C_2-Werte für Kalium- und Natriumsalze nebeneinander angeführt; in der ersten vertikalen Kolumne sind die Säurekonzentrationen, für welche sie gelten, angegeben, und die Zahlen der ersten horizontalen Reihe geben die Neutralsalzkonzentrationen an.

Tabelle 12.

Zusammenstellung der C_1/C_2-Werte.

Kaliumsalze.

	$C =$	$^1/_{10}$		$^1/_4$		$^1/_2$		1		$^3/_2$		2	
		KCl	*KBr*	*KCl*	*KBr*	*KCl*	*KBr*	*KCl*	*KBr*	*KCl*	*KBr*	*KCl*	*KBr*
1	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	0·85	0·95	0·64	0·88	0·74	1·07	0·74	1·66	1·39		1·52	2·37
2	3·44	0·81	0·96	0·77	0·89	0·78	1·03	0·87	1·68	1·51		1·77	2·79
3	4·85	0·82	0·95	0·80	0·90	0·85	1·04	0·96	1·68	1·57		1·93	2·88
4	6·06	0·84	0·96	0·79	0·90	0·88	1·05	1·00	1·70	1·62		2·02	2·99
5	7·15	0·83	0·97	0·80	0·92	0·92	1·05	1·03	1·72	1·63		2·09	3·15

Natriumsalze.

		NaCl	*NaBr*	*NaCl*	*NaBr*	*NaCl*	*NaBr*	*NaCl*	*NaBr*	*NaCl*	*NaBr*	*NaCl*	*NaBr*
1	$1{\cdot}85 . 10^{-4}$	1·19	0·78	1·21	0·82		0·79	1·91	0·66	1·44	0·58	1·44	0·48
2	3·44	1·02	0·80	1·04	0·86		0·92	1·52	0·92	1·50	0·81	1·82	0·74
3	4·85	0·96	0·83	1·00	0·88		0·98	1·48	0·98	1·71	1·00	2·04	0·93
4	6·06	0·95	0·85	0·97	0·90		1·00	1·45	1·00	1·82	1·13	2·18	1·07
5	7·15	0·94	0·87	0·97	0·90		1·00	1·45	1·05	1·88	1·23	2·24	1·18

Der Vergleich der C_1/C_2-Werte für Kaliumchlorid mit denjenigen für Kaliumbromid und Natriumchlorid lässt leicht erkennen, dass Na-

[1]) Loc. cit. S. 449.

trium stärker als Kalium, und Brom stärker als Chlor wirkt; der Charakter der Erscheinung ist also additiv. Wenn man aber zu Natriumbromid übergeht, so verschwindet jede Spur von Additivität, da Natriumbromid, welches zwei am stärksten wirkende Ionen enthält, von allen Salzen die kleinste Wirkung aufweist. Sogar im Falle, dass die Neutralsalzwirkung nicht nur von den Ionen, aber auch vom undissociierten Anteile abhängen sollte, würde das Herabsinken von C_1/C_2 zu so ungeheuer niedrigen Werten unerklärbar. Aber was noch unerwarteter erscheint, ist die Tatsache, dass von einem bestimmten Werte der Natriumbromidkonzentration, der zwischen 1- und $^3/_2$-norm. liegt, so zu sagen die Neutralsalzwirkung aufhört, so dass eine 2-norm. Lösung schwächer als eine $^3/_2$-norm. wirkt, und ein stark ausgeprägtes Maximum der Neutralsalzwirkung nachweisbar ist. Es bleibt noch zu bemerken, dass bei kleinen Säurekonzentrationen, wie z. B. $1{\cdot}85 . 10^{-4}$, der C_1/C_2-Wert schon von $^1/_4$-norm. mit zunehmender Salzkonzentration stetig herabzufallen beginnt.

Die wahrscheinlichste Erklärung dieses merkwürdigen Verhaltens liegt in der Annahme, dass zwischen dem Bromwasserstoff und Natriumbromid Komplexbildung von der Form $nHBr . mNaBr$ stattfindet, welche die aktive Masse der Säure vermindert. Von diesem Standpunkte lässt sich der Verlauf der Erscheinung sehr leicht verfolgen. Mit Salzkonzentration nimmt die Neutralsalzwirkung wie auch die Komplexbildung, welche Wasserstoffionen der Lösung entzieht, zu; bei einer bestimmten Konzentration, die zwischen 1- und $^3/_2$-norm. liegt, kompensieren sich diese beiden Einflüsse gegenseitig, d. h. der Zusatz des Salzes bringt keine Verstärkung des Farbentons der Methylorange mehr, und von dieser Konzentration auf beginnt die verschwächende Wirkung der Komplexbildung zu überwiegen. Aus der Tatsache, dass bei kleinen Säurekonzentrationen das Herabsinken der C_1/C_2-Werte schon bei niedrigern Salzkonzentrationen anfängt, konnte man sogar schliessen, dass der Komplex von komplizierterer Form als $HBr . NaBr$ sein sollte, da sonst die relative Menge der gebildeten Verbindung von der Säurekonzentration unabhängig würde, während sie im gegebenen Falle für kleinere Säurekonzentrationen bedeutender als für grössere ist.

Mit diesem Verhalten stimmen auch Pomas[1]) Beobachtungen überein. Er hat nämlich gefunden, dass bei der durch katalytische Wirkung der Säuren bewirkten Hydrolyse der Ester die Neutralsalzwirkung der Bromide (z. B. $NaBr + HBr$) kleiner ist als die der Chloride ($NaCl + HCl$) und noch kleiner diejenige der Jodide. Weiter ergab sich, dass die auf

[1]) Poma, Meddelanden Nobelinstitut, Stockholm, 2, 1 (1912).

normale Ionenkonzentration bezogene prozentische Zunahme der Geschwindigkeitskonstante bei Chloriden mit der Salzverdünnung fällt, was in der Weise interpretiert werden kann, dass die Neutralsalzwirkung mit zunehmender Salzkonzentration zunimmt, d. h. einen akkumulativen Charakter aufweist.

Bei Bromiden und Jodiden merkt man entgegengesetzt, dass diese prozentische Konstantenzunahme mit der Salzverdünnung wächst, mit andern Worten, dass die Neutralsalzwirkung mit zunehmender Konzentration abnimmt. Aus theoretischen Gründen, die zugunsten des Wachsens oder Konstantbleibens der prozentischen Zunahme mit der Salzkonzentration sprechen, ist dieses Verhalten schwer zu erklären, macht sich aber verständlich, wenn man bei Bromiden und Jodiden eine Komplexbildung mit Bromwasserstoff-, bzw. Jodwasserstoffsäure annimmt.

Zusammenfassend muss man leider gestehen, dass wegen der oben erörterten Gründe bei der Wirkung von Neutralsalzen und ihren gleichionigen Säuren auf Methylorange keine Additivität beobachtet werden kann.

Bromide, Essigsäure und Methylorange.

Wenn man die $C_1/C_2(E)$-Werte für Essigsäure[1]) mit derjenigen für Bromwasserstoff $C_1/C_2(HBr)$ vergleicht, so zeigt ihr Verhältnis $\frac{C_1/C_2(E)}{C_1/C_2(HBr)}$, um wieviel stärker sich die Neutralsalzwirkung von Bromiden bei Essigsäure als auch bei Bromwasserstoffsäure zu äussern scheint. Um die wirklichen Verhältnisse wiederzugeben, sollten diese Zahlen eigentlich mit respektiven Dissociationsgraden des Bromwasserstoffs, die leider nicht ohne Einführung hypothetischer Voraussetzungen berechnet werden können, multipliziert werden. Sie können aber zum Vergleiche der Neutralsalzwirkung verschiedener Salze dienen. In der Tabelle 13 sind diese Werte zusammengestellt.

Die erste Kolumne gibt die Wasserstoffionkonzentrationen, für welche die angeführten Werte gelten, an. In der letzten Reihe sind entsprechende Mittelwerte[2]) für die Chloride angegeben.

Der Vergleich der Mittelwerte für die Chloride und Bromide lässt auch keine Additivität erkennen. Während man bei Kaliumsalzen das Chlorid als stärker wirkendes betrachten muss, bei Natriumsalzen ganz

[1]) Loc. cit. S. 467—481, C_2 aus den entsprechenden Tabellen, $C_1(H_2O)$-Werte auf der S. 456.

[2]) Loc. cit. S. 464.

Tabelle 13.

$y \dfrac{C_1/C_2(E)}{C_1/C_2(HBr)}$ - Werte.

	Kaliumbromid					Natriumbromid				
$c =$	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2	$^1/_4$	$^1/_2$	1	$^3/_2$	2
$2{\cdot}32 \cdot 10^{-4}$	[2·62]	2·19	1·97		[1·60]	2·08	2·57	4·50	6·87	
3·18 „	2·29	2·23	2·13		1·78	2·10	2·47	4·46	7·35	
3·96 „	2·07	2·17	2·13		1·83	1·99	2·32	4·40	7·28	
4·77 „	1·99	2·18	2·17		1·94	1·89	2·35	4·57	6·91	
5·60 „	1·92	2·20	2·21		2·05	1·84	2·32	4·78	6·86	
6·80 „	1·92	2·31	2·28		2·18	1·95	2·36	4·84	7·07	
Mittelwert Bromide	2·04	2·21	2·18		1·96	1·97	2·40	4·59	7·05	
Mittelwert Chloride	1·58	1·97	2·54	2·30	2·50	1·32	1·52	1·96	3·15	3·86

umgekehrt das Bromid bedeutend stärker wirkt. Es soll jedenfalls betont werden, dass die Mittelwerte bei konzentriertern Lösungen von Natriumbromid wegen der vermutlichen Komplexbildung zu hoch ausfallen.

Kieff und Stockholm, Nobelinstitutet Experimentalfältet.

Über die Tension von Metallammoniakverbindungen.

Von

Fritz Ephraim.

(Eingegangen am 7. 5. 13.)

Eine kürzlich in dieser Zeitschrift erschienene Abhandlung des Herrn W. Biltz über die Tension von Ammoniakaten[1]) scheint mir geeignet, Missverständnisse zu erwecken, die ich im Interesse meiner teils im Druck befindlichen, teils weit vorgerückten Experimentalarbeiten über das gleiche Thema vermieden sehen möchte.

Die Richtigkeit der thermodynamischen Betrachtungen des Herrn Biltz gebe ich um so lieber zu, als ich selbst in meiner Abhandlung über diesen Gegenstand ganz ausführlich betont habe, daß die praktischen Erfahrungen, die ich bei meinen experimentellen Untersuchungen gemacht habe, und von denen ein Teil inzwischen veröffentlicht ist, mit meinen thermodynamischen Folgerungen nicht in Einklang zu bringen sind. Auf die Gültigkeit der von mir faktisch gewonnenen Resultate hat aber die thermodynamische Diskussion überhaupt keinen Einfluss.

Ich erkenne also in diesem Punkte die Berechtigung der Biltzschen Kritik an, muss aber dagegen Einspruch erheben, wenn Herr Biltz schreibt: „Damit fällt . . . . die Basis der zweiten Mitteilung.“ Der Inhalt dieser Mitteilung umfasst nämlich in der Hauptsache zweierlei: einerseits wird gezeigt, warum die Tensionskurven der von mir untersuchten Ammoniakate keine Knickpunkte zeigen, während bei den Hydrattensionskurven das Auftreten von Knickpunkten die Regel ist. Zweitens wird erklärt, dass beim thermischen Abbau eines Hydrats das erste Abbauprodukt nicht isolierbar zu sein braucht, wenn ein Knickpunkt auftritt, dass dieser Knickpunkt durch die Bildung von Lösung bedingt ist und in dieser Lösung, wenn sie gesättigt ist, stets Aufzehrung des leichter löslichen Hydrats und Ausscheidung eines schwerer löslichen zu erwarten ist. Diese beiden Punkte stehen in keinem, nicht einmal in lockerem Zusammenhange mit den thermodynamischen Betrachtungen des Herrn Biltz, und es ist daher in hohem Grade irreführend, wenn er schreibt, die „Basis“ meiner Abhandlung sei gefallen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 688 (1913).

Aus den weitern Ausführungen des Herrn Biltz geht nun allerdings hervor, dass er die Ziele meiner Abhandlung überhaupt verkannt hat. Er schreibt nämlich: „In Wirklichkeit ergibt sich keinerlei Besonderheit der Hydrate gegenüber den Ammoniakaten, wenn man sich auf den Vergleich wirklich vergleichbarer Vorgänge beschränkt, d. h. nur solche Hydratdissociationen heranzieht, bei denen neben der Gasphase (Wasserdampf) nur zwei nicht mischbare feste Phasen (das wasserreichere und das wasserärmere . . . Salz) vorliegen. Der Verfasser bezieht aber auch solche Fälle mit hinein, in denen gesättigte Lösungen von Salz als Bodenkörper neben der Gasphase auftreten, wo denn selbstverständlich die Vergleichbarkeit mit den in Rede stehenden Ammoniakaten aufhören muss."

Dass man beim „Vergleich wirklich vergleichbarer Vorgänge" bei Hydraten und Ammoniakaten Besonderheiten nicht wird beobachten können, ist selbstverständlich, und Herr Biltz übersieht, dass ich diese Selbstverständlichkeit sogar noch besonders ausgesprochen habe[1]). Aber auf einen solchen Vergleich kommt es hier gar nicht an, denn wenn man sich auf die „wirklich vergleichbaren Vorgänge" beschränkt, so werden die Unterschiede verwischt, die sich vom experimentellen Standpunkt bieten. Ich habe ja gerade gefunden, dass in allen von mir untersuchten Fällen sich ein solcher Vergleich bei experimenteller Bearbeitung nicht ziehen lässt, und die praktischen Schwierigkeiten dieses Vergleichs sind es, auf die hinzuweisen ich der Mühe für wert gehalten habe. Die mit den Hydraten vergleichbaren Gebiete liegen bei den untersuchten Ammoniakaten entweder nicht in den Temperaturgebieten, in denen wir uns bei der Laboratoriumsarbeit bewegen, oder, was noch häufiger der Fall ist, sie lassen sich überhaupt nicht realisieren. Der Vergleich ist meistens nur theoretisch möglich, nicht aber praktisch ausführbar.

Schliesslich muss ich hervorheben, dass das einzige experimentelle Datum, das Herr Biltz gibt, um zu beweisen, dass eine Zwischenstufe zwischen Hexammin- und Diamminnickelobromid nicht existiert, höchst anfechtbar ist. Herr Biltz zeigt, dass bei der Durchströmung des Hexamminsalzes, ebenso wie beim Abbau durch Evakuierung, sofort Diamminsalz entsteht. Damit ist aber nicht gesagt, dass die Zwischenstufen nicht auch darstellbar wären, sondern es ist nur gezeigt, dass sie bei dieser Zersetzung nicht auftreten. Zeigen nämlich die Zwischen-

---

[1]) Vgl. den letzten Satz des zweiten Abschnittes auf S. 540. Ich verzichte hier darauf, diesen Satz zu zitieren, da er nur in weiterem Zusammenhange verständlich ist.

stufen eine höhere Ammoniaktension als die Hexamminverbindungen, so werden sie bei einem solchen Abbau gar nicht auftreten können, sie werden also nach der Methode des Herrn Biltz übersehen werden müssen. Es gibt nun nicht wenige Beispiele dafür, dass solche Abbauprodukte wirklich höhern Dampfdruck haben, als das Ausgangsmaterial. Ich verweise nur auf die interessanten Untersuchungen von Lothar Wöhler und seinen Schülern über den Abbau von Metalloxyden. —

Herr Biltz schreibt, er sei an der Frage nach der Natur und den Existenzgebieten von Nebenvalenzverbindungen interessiert, insofern er vor vier Jahren die von mir gegebene Aufstellung und Bearbeitungsweise des Problems in einer seiner Arbeiten gegeben habe. Seitdem ist eine Publikation über den Gegenstand vonseiten des Herrn Biltz nicht mehr erfolgt. Nachdem jetzt aber Herr Biltz auch eine Messung der Art mitteilt, wie ich sie in meinen vorangegangenen Abhandlungen ausgeführt habe, ist es vielleicht nicht überflüssig, daran zu erinnern, dass die Bearbeitungsweise des Herrn Biltz im Gegensatz zu der meinigen eine rein theoretische gewesen ist, und dass das Problem als solches doch nicht erst in seiner damaligen Arbeit aufgestellt wurde, sondern schon damals Allgemeingut der Chemiker gewesen ist. Da aber Herr Biltz wünscht, sich jetzt auch an der experimentellen Bearbeitung des Themas zu beteiligen, so habe ich mich mit ihm über eine Teilung des Gebietes geeinigt.

Bern, Anorganisches Laboratorium der Universität.

Optische Untersuchung von kristallisiertem Stickstoff, Argon, Methan und von einigen der einfachern organischen Verbindungen niedrigen Schmelzpunkts.

Von

Walter Wahl[1]).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 13.)

Über die kristallographischen Eigenschaften der bei gewöhnlichen Temperaturen gasförmigen Elemente und vieler der am einfachsten konstituierten organischen Stoffe ist nichts bekannt. Da es nicht wahrscheinlich ist, dass die Darstellung wohl entwickelter einzelner Kristalle ebenso wie die Messung solcher Kristalle nach den jetzt bei Kristallmessungen üblichen Methoden von Erfolg begleitet sein würden, sind einige Beobachtungen über die festen Formen dieser Stoffe nach kristalloptischen Methoden angestellt worden, und sie sollen in dieser Abhandlung beschrieben werden. Die experimentellen Schwierigkeiten sind zu gross, um eine so vollständige Untersuchung zu gestatten, wie solche mit Substanzen, die bei gewöhnlichen Temperaturen kristallisieren, ausgeführt werden können, aber trotz des fragmentarischen Charakters der erhaltenen Resultate beleuchten sie die allgemeinen kristallographischen Eigenschaften dieser Stoffe und mögen für gewisse allgemeine Zwecke ausreichen.

Untersuchungsmethoden und Apparat.

Von den beiden bei gewöhnlichen Temperaturen für kristalloptische Untersuchungen verwendeten Methoden, nämlich dem Herstellen dünner Schnitte des Kristalls in gewissen Richtungen, und zweitens dem Auskristallisierenlassen der Substanz in dünner Schicht zwischen einem Objektträger und einem Deckglas unter dem Polarisationsmikroskop, ist nur die letztere Methode für Arbeiten bei niedrigen Temperaturen brauchbar. Da das Gas zuerst zwischen den Glasplatten zu einer Flüssigkeit verdichtet und dann zum Kristallisieren gebracht werden muss,

[1]) Aus den Proceed. of the Royal Society 87 A, 371 (1912) übersetzt von W. Neumann.

versuchte ich zunächst, ein geeignetes Kristallisiergefäss zu erhalten durch Anblasen einer kleinen Kugel an ein Glasrohr und Flachdrücken der Kugel, während das Glas noch weich war.

Einige Versuche mit Stickstoff wurden in Kristallisiergefässen dieser Art ausgeführt, da es aber nicht möglich ist, Gefässe mit vollkommen flachen Oberflächen zu erhalten, lassen sich die Kristallausscheidungen unter dem Mikroskop nicht deutlich genug sehen. Ausserdem springen diese Glasgefässe gewöhnlich, wenn sie so eng gemacht werden, dass sich die Wandungen beinahe berühren. Ich begann daher, die Kristallisiergefässe aus Quarzglaskugeln herzustellen. Da indessen polierte Quarzglasplatten — im Gegensatz zu Glasplatten für optische Untersuchungen — ohne zu springen an jedes beliebige Quarzglasstück angeschmolzen werden können, gelang es mir, ein kleines, äusserst enges Gefäss mit polierten Oberflächen herzustellen, dadurch, dass ich ein ringförmiges Stück Iridiumblech von 0·02 mm Dicke zwischen zwei runde Quarzglasplatten von 15 mm Durchmesser und 0·8 mm Dicke brachte und im Sauerstoffgebläse die Ränder der beiden Platten zusammenschmolz, ausgenommen an einem Punkte, wo sie ausgeweitet wurden, so dass sie eine trichterförmige Öffnung zu dem flachen Innenraum zwischen den Platten bildeten. Eine kleine Quarzglasröhre wurde dann an diesem Punkte an die Platten angeschmolzen; sie bildete so eine Art Hals an dem flaschenförmigen Gefäss.

Eine Schwierigkeit entstand, weil das Iridium zu einem gewissen Betrage verdampfte und sich auf Teilen der innern Oberflächen der Quarzglasplatten verdichtete, während das Zusammenschmelzen der Ränder dieser Platten erfolgte. Später unternahm Herr Lascelles (von dem Silica Syndicate, Hatton Garden, E. C.) in freundlicher Weise die Herstellung von mehrern dieser Gefässe für mich. Nach einigen Versuchen erwies es sich als vorteilhafter, die beiden Quarzglasplatten durch Aufbringen von geschmolzenem Quarzglas an den Rändern miteinander zu verbinden, anstatt sie zusammenzuschmelzen. Die Quarzglasplatten werden dann nicht so heiss, und man kann an Stelle des Iridiumblechs einen dünnen Platindraht zum Auseinanderhalten der Platten während ihrer Zusammenschmelzung verwenden. Wenn die Platten auf diese Weise aneinandergeschmolzen worden sind, wird der Platindraht aus dem Gefäss gezogen, und ein Stück Quarzglasrohr, das den Hals der flachen Flasche bildet, an dem Gefäss befestigt.

Auf diese Weise ist es möglich, Gefässe mit einem nahezu „planparallelen" Raum zwischen den polierten Oberflächen herzustellen, wobei letztere, je nach der Dicke des benutzten Platindrahts einen Ab-

stand von 0·05 mm aufwärts besitzen. Die Schichtdicke der Substanz, die in einem solchen Kristallisiergefäss kristallisiert, ist demnach gleich derjenigen der dickern „Dünnschliffe" von Gesteinen, wie sie in petrographischen Untersuchungen verwendet werden, und viele der gleichen kristalloptischen Methoden lassen sich daher mit Vorteil beim Studium von Kristallisationen in diesen Quarzglasgefässen benutzen. Fig. 1 zeigt eins dieser Gefässe in der Aufsicht und in Seitenansicht[1]).

Bei der Untersuchung von bei gewöhnlichen Temperaturen flüssigen Stoffen bringt man einige Tropfen der Flüssigkeit in den Hals des Gefässes, vertreibt die Luft aus dem Flachraum zwischen den Platten und saugt die Flüssigkeit in diesen herein durch abwechselndes, mehrmaliges sanftes Erhitzen und Abkühlen der Platten. Als wirksamste Art der Reinigung des Gefässes ergab sich, dass man einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einsaugte, sie erhitzte und verdampfte und schliesslich den ganzen kleinen Apparat schwach glühte. Wenn die Vorrichtung stark erhitzt wird, unmittelbar nachdem sie eine organische Flüssigkeit enthielt, wird Kohlenstoff abgelagert, der nur durch wiederholte Behandlung mit heisser konzentrierter Schwefelsäure entfernt werden kann. Im Falle von Gasen wird mit Hilfe eines Stücks Gummidruckschlauch ein T-Stück an dem Hals des Gefässes befestigt, und die andern Enden des T-Stücks werden mit dem Gasbehälter und mit einer Luftpumpe verbunden. Nach dem Evakuieren des Apparats schmilzt man ihn von der Pumpe ab und lässt das Gas aus dem Gasbehälter eintreten. Das Gefäss wird abgekühlt, bis sich das Gas zwischen den Platten verflüssigt, und die Flüssigkeit wird dann durch weiteres Abkühlen kristallisiert.

Fig. 1.

Bei Methan und Argon genügte es, das Kristallisiergefäss dadurch abzukühlen, dass man es in einem kleinen Vakuumgefäss mit einigen Kubikzentimetern flüssiger Luft auf dem Boden hielt und diese unter

[1]) Die Gefässe sind ursprünglich konstruiert worden, um in einer Hochdruckbombe verwendet zu werden, zur Aufnahme von Flüssigkeiten, die Gummi angreifen, obgleich sie zuerst für die Zwecke dieser Untersuchung benutzt worden sind. Der Autor beabsichtigt, mit Hilfe dieser selben Gefässe die Absorptionsspektra von Schwefel bei hohen Temperaturen und von Brom bei niedrigen Temperaturen zu messen.

Evakuierung verdampfte. Durch einen Heber konnten frische Mengen flüssiger Luft in das Vakuumgefäss eingelassen werden. Die Kristalle wurden durch Schlitze in der Versilberung des Vakuumgefässes mittels eines gewöhnlichen, in horizontaler Stellung festgeklemmten Polarisationsmikroskops beobachtet. Beim Stickstoff war es erforderlich, einen etwas komplizierteren Apparat zu verwenden, um auch den im Kristallisiergefäss enthaltenen flüssigen Stickstoff auspumpen zu können. Diese Anordnung ist unten im Zusammenhang mit den Angaben über Stickstoff beschrieben.

Die unter — 100° kristallisierenden organischen Flüssigkeiten wurden auf die gleiche Weise wie das Methan abgekühlt. Im Falle der bei höhern Temperaturen kristallisierenden wurde die untere Hälfte des versilberten Vakuumgefässes mit trockenem Petroläther gefüllt, und dieser allmählich durch tropfenweise Zugabe flüssiger Luft abgekühlt Bei gewöhnlichen Temperaturen können flüssige Stoffe leicht durch Einführen eines Metalldrahts in den Hals des Kristallisiergefässes geschmolzen werden. Durch Herausziehen des Drahts mehr oder weniger hoch in den Hals der Flasche, wird die Kristallisation mit verschiedenen Geschwindigkeiten wieder hervorgebracht. Die Kristallisation der Flüssigkeit kann auf diese Weise in einem kurzen Zeitraum mit Leichtigkeit sehr häufig bewirkt werden, und es lassen sich Wachstumsstrukturen und die Flächen der wachsenden Kristalle unter verschiedenen Bedingungen beobachten.

Durch Beobachten zwischen gekreuzten Nicols und Bestimmen der Auslöschungswinkel, der Doppelbrechung und des optischen Charakters der entwickelten Kristallzonen ist es natürlich nicht immer möglich, genau zu sagen, welchem Kristallsystem die Substanz angehört, da sich die Kristalle mancher Stoffe nur in einer gewissen kristallographischen Richtung entwickeln, aber in den meisten Fällen ist es möglich, durch Variieren der Geschwindigkeit und der Bedingungen der Abkühlung Kristallisation in verschiedenen Richtungen herbeizuführen. In den meisten Fällen ist es daher mit Sicherheit feststellbar, ob die Substanz einer der folgenden allgemeinen Gruppen von Kristallsymmetrie zugehört: 1. regulär (isotrop), 2. tetragonal oder hexagonal, 3. rhombisch, 4. monoklin oder triklin.

Stickstoff.

Den Apparat zur Kristallisation von Stickstoff, wie er schliesslich Verwendung fand, zeigt Fig. 2.

Das Kristallisiergefäss (C. V.) aus Quarzglas, das oben beschrieben worden ist, befindet sich in einem kleinen versilberten Vakuumgefäss

A mit zwei Schlitzen in der Versilberung, durch die das Kristallisiergefäss mittels eines in horizontaler Lage festgeklemmten Polarisationsmikroskops beobachtet wird, wobei ein Gasglühlichtbrenner zur Beleuchtung dient. Das polarisierende Nicol und der Analysator des Mikroskops sind durch einen Stab verbunden, mit dessen Hilfe sie gleichzeitig gedreht werden können. Das Innere des Vakuumgefässes *A*, der Heber *S* und das Äussere des Kristallisiergefässes werden zuerst sorgfältig getrocknet, indem man sie mit einer in flüssige Luft tauchenden Kugel mit Holzkohle verbindet. Das Innere des Kristallisiergefässes und die **T**- und **U**-Stücke, die dieses mit dem Gasbehälter verbinden, werden ebenfalls ausgepumpt, dann mit reinem Stickstoff aus dem Gasbehälter *F* gefüllt, nochmals mit der mechanischen Pumpe ausgepumpt und dann mit der in flüssige Luft getauchten Holzkohlenkugel *C* in

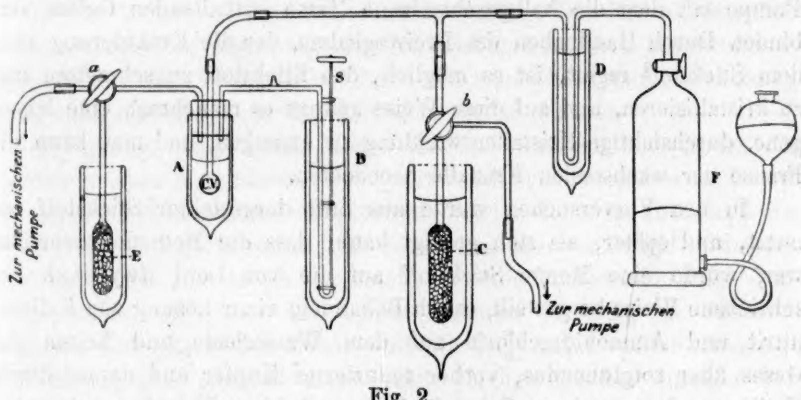


Fig. 2.

Verbindung gehalten. Nachdem auf diese Weise sämtliche Feuchtigkeit aus dem Apparat vertrieben worden ist, verbindet man das Innere des Vakuumgefässes *A* durch den Dreiweghahn *a* mit der mechanischen Pumpe und lässt durch Öffnen der Schraube des Hebers *S* zuvor filtrierte und ganz klare flüssige Luft aus dem Vakuumgefäss *B* eintreten. Dieser Heber ist von der von Sir James Dewar[1]) beschriebenen und für seine Versuche bei niedrigen Temperaturen durchwegs benutzten Art. Das Ventil des Hebers wird dann mittels der Schraube geschlossen und die flüssige Luft in *A* durch die mechanische Pumpe ausgepumpt. Das **U**-Rohr *D* wird in flüssige Luft getaucht und Stickstoff durch dasselbe in das Kristallisiergefäss gelassen, wo er sich zu verflüssigen beginnt, sobald die Temperatur der umgebenden flüssigen Luft durch das Auspumpen genügend erniedrigt worden ist.

[1]) Roy. Inst. Proc. Januar 1901, S. 7, Fig. 1.

Wenn eine ausreichende Menge flüssiger Luft in dem Kristallisiergefäss gesammelt worden ist, wird der Gasbehälter abgeschlossen und der Dreiweghahn so gestellt, dass der flüssige Stickstoff mit der mechanischen Pumpe oder aber mit der Holzkohlenkugel *C* verbunden ist. Der flüssige Stickstoff wird dadurch so stark abgekühlt, dass er entweder kristallisiert oder sich in eine Gallerte verwandelt. Bei der Kristallisation durch plötzliches Auspumpen bildet sich augenblicklich eine Art Regen von kleinen Stickstoffkristallen, und es ist nicht möglich, die kristallographischen Eigenschaften derselben festzustellen, da sie selbst in einer so dünnen Schicht eine undurchsichtige Masse bilden. Durch Abschliessen der Holzkohlenevakuierung und Öffnen des Hahns *b* wird die Kristallmasse zum beginnenden Schmelzen gebracht, und sie kann dann wieder kristallisiert werden, indem man die mechanische Pumpe mit dem die halbgeschmolzene Masse enthaltenden Gefäss verbindet. Durch Handhaben des Dreiweghahns, der die Evakuierung über dem Stickstoff regelt, ist es möglich, den Stickstoff zu schmelzen und zu kristallisieren, und auf diese Weise gelingt es manchmal, eine homogene, durchsichtige Kristallentwicklung zu erzeugen, und man kann die Franse der wachsenden Kristalle beobachten.

In den Vorversuchen wurde aus Luft dargestellter Stickstoff benutzt, und später, als sich gezeigt hatte, dass die Methode brauchbar war, wurde eine Menge Stickstoff auf die von Lord Rayleigh beschriebene Weise hergestellt, durch Behandeln einer Lösung von Kaliumnitrit und Ammoniumchlorid auf dem Wasserbade und Leiten des Gases über rotglühendes, vorher reduziertes Kupfer und darauf durch Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd[1]. Nachdem der Einfluss des Reinheitsgrads des Gases auf die Leichtigkeit, mit der gute Kristalle zu erhalten sind, im Laufe der Untersuchung des Methans bemerkt worden war, wurde der auf obige Weise hergestellte Stickstoff verflüssigt und fraktioniert, eine Mittelfraktion davon über Quecksilber gesammelt und für diese Kristallisierversuche benutzt.

In denjenigen Fällen, in denen die Kristallisation mit geringer Geschwindigkeit erfolgte, und grosse durchsichtige Kristallfelder gebildet wurden, war es leicht, das Verhalten der Kristallhaut gegen polarisiertes Licht zu studieren. Sie erwies sich als vollkommen dunkel zwischen gekreuzten Nikols in allen Stellungen der Nikols, d. i. als isotrop. Stickstoff kristallisiert demnach in dem regulären Kristallsystem. Dieses Ergebnis wird auch in manchen Fällen durch die Beobachtung der

[1]) Phil. Trans. **186 A,** 187 (1895).

Bildung von Kristallwachstumsstrukturen bestätigt, wobei die Zweige rechtwinklig zueinander wachsen.

Im periodischen System der Elemente ist Stickstoff das erste Glied einer Vertikalreihe, von deren andern Gliedern bekannt ist, dass sie in mehrern polymorphen Modifikationen vorkommen. Die bei den niedrigsten Temperaturen bestehenden Modifikationen sowohl von Phosphor als von Arsen, weisser Phosphor und gelbes Arsen, sind regulär, und dasselbe gilt wahrscheinlich auch vom gelben Antimon. Somit steht die Kristallsymmetrie des Stickstoffs im Einklang mit derjenigen der andern Glieder derselben Vertikalgruppe bei niedrigen Temperaturen.

Argon.

Bei der Kristallisation des Argons waren nur die Teile A und B des in Fig. 2 dargestellten Apparates notwendig. Das Kristallisiergefäss wurde mit dem das Argon enthaltenden Gasbehälter durch ein zwischengeschaltetes T-Stück verbunden, durch das man den Apparat evakuierte, bevor man das Argon in das Kristallisiergefäss einliess.

Es genügt, eine kleine Menge flüssiger Luft auf dem Boden des Vakuumgefässes A zu haben, und somit das Kristallisiergefäss im Dampf der unter vermindertem Druck verdampfenden Luft zu kühlen. Wenn diese kleine Menge flüssiger Luft unter vermindertem Druck verdampft, wird sie rasch reicher an Sauerstoff, und die Temperatur steigt dementsprechend allmählich an. Durch Zulassen frischer, an Stickstoff reicherer Luft durch den Heber wird die Temperatur wieder erniedrigt, und indem man dauernd eine geringe Menge frischer flüssiger Luft durch den Heber in das Vakuumgefäss A treten lässt, kann man die Temperatur nahe derjenigen des Schmelzpunktes von Argon — 187·9° halten[1]).

Der Schmelzpunkt und der Siedepunkt des Argons liegen nur 1·8° auseinander, und die Verflüssigung, Kristallisation und Schmelzung des Argons können deshalb einfach durch Regulieren des Schraubenventils des Hebers, wie oben erklärt, bewirkt werden. Es ist daher leichter, Beobachtungen über die Kristallisation des Argons anzustellen, als solche über die Kristallisation des Stickstoffs. Die einzige Schwierigkeit ergibt sich aus dem Umstand, dass der Siedepunkt und der Schmelzpunkt des Argons bei gewöhnlichen Drucken so nahe beieinander liegen. Es wurde ein Kristallisiergefäss von 10 mm Scheibendurchmesser und ungefähr 3 mm Durchmesser der Halsröhre benutzt, und es waren weniger als 10 ccm Argon zu dieser Untersuchung erforderlich.

[1]) Ramsay und Travers, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 641 (1901).

Kristallisiertes Argon ist isotrop. Argon kristallisiert demnach im regulären Kristallsystem. Die Kristalle wachsen sehr schnell und gewöhnlich in Gestalt sehr feiner Wachstumsstrukturen mit vielen Zweigen.

Methan.

Der Apparat zur Untersuchung der Kristallisation von Methan war derselbe, wie der für das Argon benutzte. Methan verdichtet sich bei —164° zum flüssigen Zustand, und sein Schmelzpunkt, —185·8°, liegt sehr nahe demjenigen des Argons[1]). Die Kristallisation und Schmelzung konnte daher, wie im Falle des Argons beschrieben, bewirkt werden, einfach indem man die Mengen der stickstoffreichen Luft, die man mit Hilfe des Schraubenventils des Hebers in das Vakuumgefäss eintreten liess. regelte. Da sich das Methan bei einer viel höhern Temperatur als das Argon zu einer Flüssigkeit verdichtet, konnten die Kristallisationserscheinungen beim Methan viel leichter studiert werden.

Das zur Untersuchung benutzte Methan wurde bereitet, indem man ein Gemisch von Natriumacetat und Bariumoxyd erhitzte und das Gas zweimal durch Kaliumhydroxyd und konzentrierte Schwefelsäure leitete. Das verflüssigte Gas kristallisierte indessen nicht gut, und da ein Teil des Gases beim Abkühlen in flüssiger Luft unverdichtet blieb, und eine geringe Menge von Kristallen sogar bei einer Temperatur in der Nähe des Sauerstoffsiedepunkts gebildet wurde, so wurde angenommen, dass das Gas eine nicht zu vernachlässigende Menge von Wasserstoff und von höhern Kohlenwasserstoffen der Methanreihe enthielt. Das Gas wurde daher durch Verflüssigen und Fraktionieren des verflüssigten Teils gereinigt. Dabei wurde die Mittelfraktion in einem Gasbehälter über Quecksilber gesammelt und dann für die weiteren Versuche benutzt.

Dieses reine Methan kristallisierte sehr leicht, wenn es unter Evakuieren mit flüssiger Luft abgekühlt wurde. Die Kristallisation setzt gewöhnlich von sehr vielen Zentren gleichzeitig ein, und es entwickeln sich rasch schöne Sphärolithen. Durch teilweise Schmelzung der Kristallschicht zwischen den Scheiben des Kristallisiergefässes und Wiederkristallisieren wird eine linienförmige Kristallfront erhalten, die gleichförmig über das Mikroskopfeld wächst und sich gleichförmig über dieses bewegt. Je langsamer die Abkühlung vorgenommen wird, desto langsamer wachsen die Kristalle, und umso gröber sind die Äste der Wachstumsstrukturen; je schneller die Kristallisation, desto feiner die erzeugten Wachstumsstrukturen.

Die Wachstumsstrukturen des Methans sind immer dem Sechseck

[1]) Olszewski, Compt. rend. 100, 970.

gemäss entwickelt und sind denjenigen des Ammoniumchlorids sehr ähnlich. Die Kristalle sind isotrop. Das Methan gehört deshalb ebenfalls dem regulären System an.

Äthyläther.

Der Äther wurde in dasselbe Kristallisiergefäss gebracht, das früher zur Kristallisation von Argon und Methan gedient hatte. Die Flüssigkeit wurde in den engen Raum zwischen den Quarzglasscheiben gesogen und das Kristallisiergefäss auf die schon beschriebene Weise gekühlt.

Äther kristallisiert leicht, in langen, wohlentwickelten prismatischen Nadeln, die zwischen gekreuzten Nikols lebhafte Interferenzfarben zeigen. Die Auslöschung ist immer parallel der Kristallachse. Die Doppelbrechung der prismatischen Zone beträgt ungefähr 0·030. Wenn man nach diesen Daten, der Abwesenheit isotroper Schnitte und der Art, nach der die wachsenden Prismen durch zwei flache Domflächen begrenzt werden, urteilt, gehört der Äthyläther dem rhombischen System an.

Äthylalkohol.

Wenn Äthylalkohol im Kristallisiergefäss abgekühlt wird, wird er allmählich dickflüssig und zähe und schliesslich bei der Temperatur der flüssigen Luft glasig. Wenn indessen das Kristallisiergefäss langsam erwärmt wird, und man die Innenseite des Gefässes mit einem Metalldraht reibt, sobald das Alkoholglas zu erweichen beginnt, tritt gelegentlich Kristallisation ein. Die Kristalle wachsen als zahlreiche kleine Sphärolithen in dem zähen Alkohol, und die Wachstumsgeschwindigkei ist ausserordentlich gering. Hinsichtlich des Kristallisationsvermögens gehört somit der Äthylalkohol zu derselben Gruppe von Stoffen wie gewisse Silikate und Borate, die beim Abkühlen leichter glasig als kristallisiert zu erhalten sind. Die Einzelkristalle der Sphärolithe, die erhalten werden, zeigen zwischen gekreuzten Nikols lebhafte Interferenzfarben, aber wegen der Kleinheit der Kristalle ist es unmöglich, festzustellen, ob Alkohol dem rhombischen, monoklinen oder triklinen System angehört.

Aceton.

Aceton kristallisiert in langen, prismatischen Kristallen, die entweder dem monoklinen oder triklinen Kristallsystem angehören. Die Doppelbrechung in der prismatischen Zone ist stark, ungefähr 0·030—0·035.

Wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird, wird sie gewöhnlich zuerst unterkühlt, und wenn die Kristallisation einsetzt, wachsen die prisma-

tischen Kristalle, die sich aus einem gemeinsamen Keim entwickeln, mit fast augenblicklicher Geschwindigkeit über das ganze Kristallisiergefäss. Wenn ein Teil der Kristalle durch Einführen eines Metalldrahtes in das Kristallisiergefäss, wie beschrieben, geschmolzen wird, und man den Draht dann herauszieht, findet Kristallisation bei einer nur wenig niedrigern Temperatur als derjenigen des Schmelzpunktes statt. Wie im Falle einer Flüssigkeit, die in einer engen Röhre kristallisiert, ist die Wachstumsgeschwindigkeit für eine gewisse Entfernung konstant, und die Kristallisationsgeschwindigkeit kann mittels eines Mikrometerokulars und einer Stopuhr bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind bemerkenswert konstant. Sie sind natürlich keine absoluten Werte, aber man kann jedenfalls annehmen, dass sie den Geschwindigkeitsgrad angeben, mit dem eine Substanz bei diesen niedrigen Temperaturen kristallisiert. Der für Aceton erhaltene Wert beträgt 5·3 mm pro Minute.

Methylalkohol.

Methylalkohol kristallisiert gut, unter Bildung prismatischer Nadeln, die dem monoklinen oder triklinen System angehören. Die Doppelbrechung beträgt 0·020—0·025. Die Kristallisationsgeschwindigkeit in der dünnen Haut bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes ist 2·1 mm pro Minute.

Wenn die Temperatur durch Kühlen mit flüssiger Luft erniedrigt wird, wandeln sich diese langen, prismatischen Kristalle von hoher Doppelbrechung in eine andere Kristallmodifikation um, die in Gestalt kleiner, schwache Interferenzfarben zeigender Nadeln entwickelt sind. Beim Erhöhen der Temperatur erscheint die stark doppelbrechende Modifikation vor dem Schmelzen wieder. Der Methylalkohol kommt demnach in zwei polymorphen Modifikationen, die sich enantiotrop in einander umwandeln, vor.

Schwefelkohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff kristallisiert in Gestalt von Sphärolithen und nach dem Schmelzen und Wiederkristallisieren, wenn Kristalle schon vorhanden sind, in Form langer Nadeln. Die Kristalle gehören dem monoklinen oder triklinen System an, wahrscheinlicher dem triklinen. Die Kristallisationsgeschwindigkeit in der dünnen Haut beträgt bei Temperaturen nicht weit unter dem Schmelzpunkt 3 mm pro Minute, nimmt aber mit fallender Temperatur rasch zu, und sie ist fast momentan, wenn die Kristallisation einsetzt, nachdem die Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade unterkühlt worden ist.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Es ist ein Quarzglasgefäss, das eine sehr dünne Substanzschicht (0·05 mm) zwischen polierten Quarzglasplatten enthält, konstruiert worden. In diesem Gefäss sind *N*, *A*, CH_4 etc. kristallisiert und kristalloptisch untersucht worden:

1. Stickstoff kristallisiert im regulären System;
2. Argon ist regulär;
3. Methan ist regulär;
4. Äthyläther ist rhombisch. Äthylalkohol, Aceton, Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff sind monoklin oder triklin. Methylalkohol kommt in zwei polymorphen Formen vor, die sich reversibel ineinander umwandeln.

Die beschriebenen Versuche sind im Davy-Faraday Research Laboratory der Royal Institution ausgeführt worden.

Mein Dank gebührt Prof. Sir James Dewar dafür, dass er mir freundlichst die Vakuumgefässe und Holzkohlenkondensatoren lieh und die nötigen Mengen flüssiger Luft zur Verfügung stellte.

Optische Untersuchung verfestigter Gase. II.

Die kristallographischen Eigenschaften von Wasserstoff und Sauerstoff.

Von

Walter Wahl[1].

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 13.)

In einer kürzlich veröffentlichten Abhandlung habe ich eine Methode und einen Apparat zur optischen Untersuchung von kristallinischem Stickstoff und Argon und andern Stoffen, die bei äusserst niedrigen Temperaturen erstarren, beschrieben[2]. Auch die Bestimmung der allgemeinen kristallographischen charakteristischen Eigenschaften dieser Körper nach kristalloptischen Methoden ist beschrieben worden.

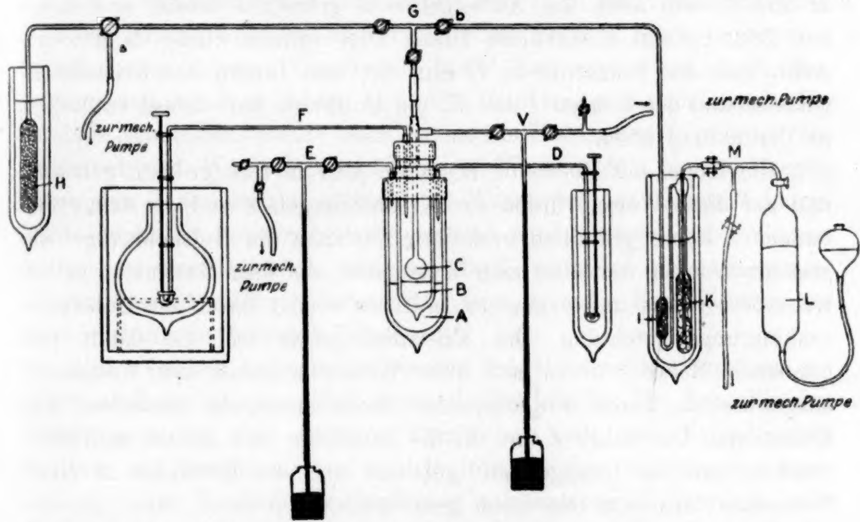
Die folgende Mitteilung betrifft die optische Untersuchung von festem Wasserstoff und Sauerstoff. Um Wasserstoff in dem Kristallisiergefäss, das in der erwähnten Abhandlung beschrieben worden ist, zu verflüssigen und zu verfestigen, ist es notwendig, flüssigen und festen Wasserstoff als Kühlmittel zu verwenden, und der Apparat, der zur Untersuchung von Stickstoff und Argon gedient hatte, musste daher in entsprechender Weise abgeändert werden. Fig. 1 zeigt die Anordnung des Apparats für die Arbeit mit flüssigem Wasserstoff.

A ist ein versilbertes Vakuumgefäss mit zwei Beobachtungsschlitzen. Durch eine Metallkappe hindurch ist ein langes, enges, probierglasförmiges Vakuumgefäss *B* in dem Vakuumgefäss *A* befestigt. Durch dieselbe Kappe hindurch sind ein Heber *D*, durch den flüssige Luft zugelassen werden kann, und ein Rohr, das mit der mechanischen Pumpe und dem Quecksilberbarometerventil *E* verbunden ist, eingesetzt. Das innere Vakuumgefäss *B* ist auch mit einer Metallkappe ausgestattet und diese mit einem *T*-Stückrohr versehen, durch das der Hals des Kristallisiergefässes aus Quarzglas *C* führt. Durch ein anderes Rohr in dieser Metallkappe ist ein Heber *F* eingesetzt, durch den

[1]) Aus den Proc. Roy. Soc. **88 A,** 61 (1913), übersetzt von W. Neumann.

[2]) Proc. Roy. Soc. **87 A,** 371 (1912).

flüssiger Wasserstoff zugelassen werden kann. Der senkrechte Teil des *T*-Stückrohres ist bis hinauf zu dem Zweigrohr im Zentrum der Kappe weiter als der Quarzglashals des Kristallisiergefässes. Dieses Zweigrohr ist mit einem Quecksilberbarometerventil *V* und auch mit der mechanischen Pumpe verbunden, so dass der flüssige Wasserstoff im innern Vakuumgefäss ausgepumpt werden kann. Der Hals des quarzgläsernen Kristallisiergefässes ist mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch mit einem mit drei Hähnen versehenen *T*-Stück *G* aus Glas verbunden. Der eine Ast des *T*-Stückes *G* ist an einen Dreiweghahn *a* und eine Kugel mit Holzkohle *H* angeschmolzen. Der andere Ast ist an ein *U*-Rohr *I* angeschmolzen, das einige Gramm Holzkohle enthält, und



das mit einem, Asbestwolle enthaltenden engen Gefäss *K* von Waschflaschengestalt in Verbindung steht. *K* ist seinerseits mit einem kleinen Quecksilbergasometer, der reinen Wasserstoff enthält, verbunden. Ein *T*-Stück *M*, dessen Abzweigrohr mit einer Vakuumpumpe in Verbindung steht, ist zwischen das Gefäss *K* und den Gasometer *L* eingefügt. Die verbindenden Gummischläuche dieses *T*-Stücks können durch zwei Schraubenquetschhähne abgeschlossen werden, so dass der Gasometer, wenn nötig, im Laufe der Untersuchungen zur Füllung mit mehr Wasserstoff von dem Apparat losgelöst werden kann.

Zwei weitere Kugeln mit Holzkohle, von denen jede mit dem Innern eines der Vakuumgefässe, die das Kristallisiergefäss umgeben, verbunden war, dienten zur Trocknung der Glasoberflächen, bevor die flüssige Luft und der flüssige Wasserstoff durch die Heber *D* und *F*

eingelassen wurden. Später aber wurde die Beobachtung gemacht, dass die Feuchtigkeit von den Glaswandungen sich in der flüssigen Luft auf dem Boden des Gefässes verdichtet, und dass sie auf den Glaswandungen des untern Gefässteils ausgefroren werden konnte, wenn man zu Anfang einen Tropfen flüssiger Luft durch den Heber eintreten liess.

Da man in diesen Versuchen mit Wasserstoff und Sauerstoff die Kühlflüssigkeiten das Kristallisiergefäss nicht bedecken liess, brauchten letztere nicht vollkommen klar zu sein, und daher wurden die beiden Kugeln mit Holzkohle weggelassen, um den Apparat einfacher zu gestalten.

Vor der Abkühlung des Apparats wurden die Holzkohlekugeln *H* und *I*, wie auch das Asbestgefäss *K* gründlich erhitzt und durch den Dreiweghahn *a* evakuiert. Dieser Dreiweghahn wurde dann so gestellt, dass die Holzkohle in *H* nur mit dem Innern des Kristallisiergefässes und den Rohren *I* und *K*, die Holzkohle und Asbest enthielten, in Verbindung blieb.

Die Kugel mit Holzkohle *H* wurde jetzt in flüssige Luft getaucht, und auf diese Weise wurden das Kristallisiergefäss und die damit verbundenen Rohre gründlich evakuiert. Nachdem die Holzkohlekugel abgesperrt worden war, liess man Wasserstoff aus dem Gasometer in das Kristallisiergefäss und evakuierte letzteres wieder durch die Holzkohleevakuierungsvorrichtung. Das Kristallisiergefäss und die damit verbundenen Rohre wurden auf diese Weise mehrmals mit Wasserstoff ausgewaschen, durch abwechselndes Einströmenlassen desselben und Evakuieren. Die Rohre *I* und *K*, die Holzkohle und Asbest enthielten, wurden dann in flüssige Luft getaucht und die Holzkohle in *I* mit Wasserstoff aus dem Gasometer gesättigt.

Darauf wurde flüssige Luft durch den Heber *D* in das äussere Vakuumgefäss gelassen, zuerst nur einige Tropfen, wie oben beschrieben, später aber genug, um den untern Teil des innern Vakuumgefässes zu bedecken. Nachdem die flüssige Luft in dem äussern Vakuumgefäss einige Zeit unter Vakuum gehalten worden war, liess man durch den Heber *F* flüssigen Wasserstoff in das innere Vakuumgefäss, und nur so viel, dass der untere Teil des Kristallisiergefässes bedeckt war. Durch Evakuieren mit der mechanischen Pumpe konnte der flüssige Wasserstoff in *B* leicht weit genug abgekühlt werden, damit er kristallisierte.

Wasserstoff.

Reiner Wasserstoff wird aus dem Gasometer in das Kristallisiergefäss gelassen, und man befreit ihn von jeder möglichen Spur von

Feuchtigkeit, Kohlenwasserstoffen oder andern Verunreinigungen, indem man ihn durch die in flüssige Luft tauchenden Röhren mit Asbestwolle *K* und Kokosnusskohle *I* leitet.

Man verflüssigt dann den Wasserstoff im Kristallisiergefäss durch Abkühlen desselben im Dampf des im innern Vakuumgefässe enthaltenen Wasserstoffs, der sich infolge des verminderten Drucks im Verdampfungszustand befindet. Sobald eine hinreichende Menge flüssigen Wasserstoffs im Kristallisiergefäss verdichtet ist, wird der Hahn *b* des *T*-Stücks *G* geschlossen, und der flüssige Wasserstoff so weit wie möglich abgekühlt durch Auspumpen des umgebenden festen Wasserstoffs im innern Vakuumgefäss *B*.

Die Kristallisation des Wasserstoffs wird dann leicht bewirkt, indem man das Kristallisiergefäss mit der Holzkohlenkugel *H* in Verbindung bringt. Unter solchen Umständen findet fast augenblicklich Kristallisation statt, und es bildet sich eine feinkörnige Kristallmasse. Die Kristalle schmelzen wieder rasch, wenn die Holzkohlenevakuierung abgeschaltet wird. Wenn man jetzt flüssigen Wasserstoff in kleinen Mengen durch den Heber zulässt, während der Wasserstoff im innern Vakuumgefäss durch Evakuieren erstarrt gehalten wird, erstarrt jeder Wasserstoffspritzer augenblicklich und veranlasst, wenn er die Aussenwandungen des Kristallisiergefässes trifft, eine teilweise Kristallisation des darin enthaltenen flüssigen Wasserstoffs.

Unter solchen Bedingungen werden Kristallwachstumsstrukturen gebildet, aber sie schmelzen fast augenblicklich wieder. Die Kristallisation findet von einem oder mehrern Kernen aus statt, und Kristallnadeln wachsen mit äusserster Geschwindigkeit nach allen Richtungen, unter Bildung eines Haufens strahlenförmig angeordneter Nadeln von sehr ähnlichem Aussehen wie die wohlbekannten „Turmalinsonnen“ z. B. des Cornwalliser Granits. Manchmal werden eine oder mehrere dieser Nadeln viel länger als die andern und sind haarähnlicher und gelegentlich gebogen.

Diese Versuche zeigen, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit des Wasserstoffs ausserordentlich gross ist, trotz der Tatsache, dass die Kristallisation bei einer so niedrigen Temperatur, nur ungefähr 20° über dem absoluten Nullpunkt, stattfindet.

Sowohl die durch Holzkohlenevakuierung erhaltene feinkörnige Kristallmasse, als auch die nadelförmigen Teile der Wachstumsstrukturen sind absolut isotrop. Da diese nadelförmigen Teile der Wachstumsstrukturen keinen Teil einer hexagonalen oder tetragonalen Kristallwachstumsstruktur parallel der basalen Ebene des Kristalls bilden können,

sind wir zu dem Schluss berechtigt, dass Wasserstoff im regulären System kristalliert. Die nadelförmigen Zweige von Kristallwachstumsstrukturen wachsen gewöhnlich rechtwinklig zu einer Kristallfläche des voll entwickelten Kristalls, und wir können daher, aus der Bildung von Bündeln von Kristallnadeln, die von einem Mittelpunkt aus nach sehr vielen Richtungen ausstrahlen, schliessen, dass die Wasserstoffkristalle, wenn sie vollständig ausgebildet sind, einer der an Kristallflächen reichen Formen des regulären Systems, nämlich dem Triakisoktaeder oder dem Hexakisoktaeder angehören.

Sauerstoff.

Die Herstellung des reinen Sauerstoffs erfolgte durch Erhitzen von Kaliumpermanganat, das vorher in einem Holzkohlenvakuum getrocknet worden war. Der Gasometer, der den Sauerstoff über Quecksilber enthielt, wurde direkt mit dem *T*-Stück *G*, Fig. 1, das zu dem Kristallisiergefäss führt, verbunden, da die mit Holzkohle und Asbest gefüllten Rohre *I* und *K* in diesem Falle nicht erforderlich waren.

Nachdem der Apparat evakuiert und mit Sauerstoff ausgewaschen worden war, wurde flüssige Luft in das äussere und flüssiger Wasserstoff in das innere Vakuumgefäss gelassen. Dies wurde, wie früher beim Wasserstoff beschrieben, ausgeführt. Der Hahn *b* des *T*-Stücks *G* wurde dann geöffnet, und Sauerstoff aus dem Gasometer in dem Kristallisiergefäss verflüssigt. Der flüssige Sauerstoff erstarrte leicht, wenn man ihn im Dampfe des flüssigen Wasserstoffs abkühlte. Um den kristallisierten Sauerstoff wieder zu verflüssigen, war es notwendig, zu warten, bis der grösste Teil des flüssigen Wasserstoffs aus dem innern Vakuumgefäss verdampft war, was, wegen der guten Wärmeisolation am Boden des innern Gefässes, eine ziemlich beträchtliche Zeit dauert. Infolgedessen war es nicht möglich, so viele Beobachtungen anzustellen, als es sonst mit der zur Verfügung stehenden Menge flüssigen Wasserstoffs der Fall gewesen wäre.

Die Erstarrung des Sauerstoffs erwies sich als eine ziemlich komplizierte Erscheinung, aber als eine solche von grossem Interesse. Wenn die Flüssigkeit abgekühlt wird, wird sie zähe, bevor die Kristallisation einsetzt. Die Kristalle, die sich in dieser offenbar steif gewordenen Masse bilden, sind nicht gut entwickelt und wachsen sehr langsam. Wenn die Abkühlung rasch stattfindet, hören diese Kristalle vollkommen auf zu wachsen, da die Flüssigkeit wahrscheinlich zu zähe wird, um jedes weitere Wachstum zu gestatten. Das erhaltene Produkt unter solchen Bedingungen ist eine steif gewordene Masse flüssigen Sauer-

stoffs mit darin eingebetteten Sauerstoffkristallen. Um ein homogenes kristallisiertes Produkt zu erhalten, muss die Abkühlung sehr langsam vor sich gehen, was nicht leicht zu erreichen ist, wenn ein sehr kleiner Apparat, wie das Kristallisiergefäss in diesem Falle, durch einen Strahl flüssigen Wasserstoffs aus dem Heber abgekühlt wird.

Flüssiger Sauerstoff verhält sich demnach beim Abkühlen ähnlich wie die meisten Silikate und Borate, die bei rascher Abkühlung ein Glas mit variierenden Mengen darin eingebetteter Kristalle liefern. Die Sauerstoffkristalle sind dunkel zwischen gekreuzten Nicolschen Prismen, ähnlich der umgebenden, steif gewordenen Flüssigkeit.

Wenn der Sauerstoff in dem Kristallisiergefäss durch den Dampf des flüssigen Wasserstoffs weiter abgekühlt wird, findet eine Umwandlung der ganzen Masse in eine feinkörnige Kristallmasse fast augenblicklich statt. Diese Kristallkörner sind stark doppelbrechend. Sauerstoff ist demnach polymorph. Die Kristallkörnchen, die aus der Umwandlung in diese zweite Modifikation hervorgehen, sind indessen so klein und von so unregelmässiger Gestalt, dass es nicht möglich war, festzustellen, zu welchem Kristallsystem sie gehören.

Während der bisher ausgeführten Versuche wurde der flüssige Sauerstoff nicht rasch genug abgekühlt, um eine homogene, steif gewordene Masse ohne eingebettete Kristalle der Form *I* hervorzubringen, und es ist ungewiss, ob ein solches homogenes Sauerstoffglas überhaupt durch schnelle Abkühlung erhalten werden kann. Es ist indessen möglich, dass sich das Sauerstoffglas, wenn es sich einmal ohne Kristalle der Form *I* zu enthalten, gebildet hat, bei noch niedrigern Temperaturen als Glas erhalten würde, und dass die Kristallmodifikation *II* sich in Abwesenheit der Kristalle *I* gar nicht bilden würde. Oder der unterkühlte Sauerstoff könnte bei niedriger Temperatur direkt als Form *II* kristallisieren („entglasen"), gerade wie flüssiger Schwefel bei Unterkühlung unter gewissen Umständen direkt als rhombischer Schwefel kristallisieren kann.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass, wenn sowohl Kristalle der Form I und Restteile von Flüssigkeit gleichzeitig zugegen sind, die Umwandlung zuerst in der Kristallphase vor sich geht, und dass, sobald die Kristalle II in den Kristallen I gebildet sind, sie als Keime wirken und eine Art Entglasung der übrigen steif gewordenen Flüssigkeit in die Form II stattfindet, gleichzeitig mit der Umwandlung in der kristallinen Phase. Wegen der Schnelligkeit, mit der der ganze Prozess der Bildung dieser doppelbrechenden Masse von Kristallen vor sich geht, war es indessen nicht möglich, direkt zu beobachten, wie

die Entglasung der nichtkristallinen Teile in die Form II in Wirklichkeit stattfand.

Unter den Bedingungen, unter denen diese Versuche ausgeführt wurden, trat bei niedrigen Temperaturen immer eine schnelle Umwandlung in die feinkörnige Modifikation II ein. Wenn indessen, durch Evakuieren des festen Wasserstoffs, der gerade bis zum untern Teil des Kristallisiergefässes reichte, die Temperatur so weit wie möglich erniedrigt wurde, konnte keine weitere Veränderung des Produkts dieser ersten Umwandlung wahrgenommen werden.

Das Obige bezieht sich auf Beobachtungen an Sauerstoff bei abnehmenden Temperaturen. Bei zunehmenden Temperaturen ist es leichter, sowohl die Umwandlung von einer Form in die andere, als auch die Eigenschaften der Form I zu untersuchen. Dies rührt zum Teil von dem Umstand her, dass es nicht so leicht ist, die Temperatur des Kristallisiergefässes durch Zuführen flüssigen Wasserstoffs durch den Heber in das Vakuumgefäss *B* allmählich und gleichmässig zu erniedrigen, als die Temperatur durch allmähliches Sinkenlassen der Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs durch Verdampfen sehr langsam zu erhöhen, und zum Teil weil es leichter ist, die Eigenschaften von Form I zu studieren, wenn sie durch Umwandlung aus Form II erhalten ist, als wenn sie durch Kristallisation der steif gewordenen Flüssigkeit gewonnen wurde.

In dem in Fig. 1 abgebildeten Apparat ist die Isolation des Kristallisiergefässes ausserordentlich wirksam, und der flüssige Wasserstoff auf dem Boden des Vakuumgefässes *B* verdampft nur sehr langsam. Wenn die Verdampfung eine Zeitlang vor sich gegangen ist, bildet sich über der Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs ein sehr ausgesprochenes, senkrechtes Temperaturgefälle aus. Infolgedessen steigt die Temperatur in dem Kristallisiergefäss sehr langsam, und eine gewisse Temperatur wird zuerst in dem obern Teil herrschen und sich dann allmählich abwärts bewegen, in dem Masse, als die Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs im Vakuumgefäss sinkt. Irgend eine bestimmte Temperatur, wie z. B. diejenige des Umwandlungspunkts oder diejenige des Schmelzpunkts, wandert daher vom obern Teil des Kristallisiergefässes langsam nach unten. Die Umwandlung und das Schmelzen werden daher längs zwei horizontaler Linien, die sich langsam abwärts bewegen, auftreten. Wenn, wie in diesem Falle, die beiden Temperaturen nicht weit voneinander liegen, ist es möglich, die beiden Randlinien gleichzeitig im Kristallisiergefäss zu sehen.

Die Randlinie zwischen der zweiten und ersten Kristallmodifikation

ist dem unbewaffneten Auge leicht als eine scharfe Linie sichtbar, unterhalb deren das Präparat, wegen seiner feinkörnigen Struktur, weiss und fast undurchsichtig aussieht. Die Modifikation I ist ganz klar und durchsichtig, so dass es nicht so leicht ist, die Randlinie zwischen ihr und der Flüssigkeit mit nacktem Auge zu beobachten, obgleich sie unter dem Mikroskop leicht sichtbar ist. In den Teilen des Kristallisiergefässes über den Kristallen I, wo eine nur wenig über dem Schmelzpunkt liegende Temperatur herrscht, erschien die Flüssigkeit steif. Weiter oben indessen, im Hals des Gefässes, war sie ganz flüssig, während die Randlinie Kristalle I — Kristalle II sich noch in dem untern Teil des Gefässes befand.

Das Kristallfeld I, das zwischen den beiden horizontalen Randlinien liegt, erscheint in den meisten Fällen ganz homogen und ist zwischen gekreuzten Nicols dunkel. Nahe der Randlinie Kristalle—Flüssigkeit indessen, wo sich die Temperatur derjenigen des Schmelzpunkts nähert, ist zu erkennen, dass es in Wirklichkeit aus zahlreichen Kristallkörnern besteht, ganz gleichförmig in ihrer Grösse und von hexagonaler Gestalt. Nur in zwei Fällen zeigte das Kristallfeld ein anderes Aussehen: Es bestand aus langen flachen, prismatischen Kristallen, die rechtwinklig zu den Randlinien standen, und am untern Ende auf Kosten der stark doppelbrechenden Körner der Modifikation II wuchsen. Diese Prismen hatten keine ebene Randlinie zwischen sich, waren aber sonst wohl entwickelt. Die Auslöschung ist parallel der Prismenachse, und die Doppelbrechung niedrig, von ungefähr der gleichen Grösse, wie diejenige von gewöhnlichem Quarz in zur Achse parallelen Schnitten.

Nach diesen Beobachtungen bei steigenden Temperaturen muss die Kristallmodifikation I als hexagonal betrachtet werden. Nach der Kristallisation aus der Flüssigkeit wachsen die Kristalle immer parallel der Basalebene und erscheinen dunkel zwischen gekreuzten Nicols, gerade so, wie z. B. gewöhnliches hexagonales Eis mit der Basalebene parallel der Wasseroberfläche kristallisiert. Wenn wiederum die Modifikation I durch Umwandlung aus Form II gebildet wird, wächst sie in den meisten Fällen auch mit der Basalebene parallel den Glasoberflächen und erscheint dunkel zwischen gekreuzten Nicols. In zwei Fällen erfolgte das oben beschriebene Wachstum rechtwinklig zu den Glasoberflächen.

Die Weite der doppelten Vakuumgefässe gestattet leider keine Untersuchung im konvergenten polarisierten Licht. Die Form der Kristallkörner jedoch, die beim Schmelzen durch eine Art von „Ätzung", wie erwähnt, an der Randlinie Kristalle—Flüssigkeit sichtbar wird, bestätigt

die aus den Beobachtungen im parallelen polarisierten Licht gezogenen Schlussfolgerungen, dass die Kristalle I hexagonal sind.

Die genaue Temperatur des Umwandlungspunkts Kristalle I in Kristalle II ist noch zu bestimmen, aber aus der Tatsache, dass die beiden horizontalen Randlinien zwischen Kristallen II und Kristallen I, und Kristallen I und Flüssigkeit, die in den Versuchen bei steigenden Temperaturen beobachtet wurden, so nahe beieinander liegen, können wir schliessen, dass die Umwandlungstemperatur nicht weit unter der Schmelzpunktstemperatur liegt.

Der Schmelzpunkt von Sauerstoff ist von Estreicher[1]) zu —227° angegeben worden. Ganz neuerdings haben Sir James Dewar und Prof. Kamerlingh-Onnes unabhängig voneinander die Schmelzpunktstemperatur[2]) bestimmt und eine viel höhere Temperatur gefunden: —219 und —218·4°. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die von Estreicher bestimmte Temperatur diejenige des Umwandlungspunkts Kristalle I in Kristalle II gewesen ist und garnicht diejenige des Schmelzpunkts. Estreicher beobachtete ein Halten im Ansteigen des Heliumthermometers, und er bemerkte auch, dass der obere Teil des Sauerstoffs in seinem Gefäss zu gleicher Zeit klar und „geschmolzen" erschien. In einem Gefäss, wie dem von Estreicher verwendeten, müssen die Kristalle II ganz weiss und undurchsichtig, wie eine schneeige Masse erschienen sein, und da die Kristalle I eine verhältnismässig durchsichtige Masse darüber bilden werden, könnte der Umwandlungspunkt leicht für den Schmelzpunkt gehalten, und der wahre Schmelzpunkt übersehen worden sein. Dies ist um so wahrscheinlicher, als Estreicher ein einziges Vakuumgefäss verwendete, das nur durch einen Wollepfropfen verschlossen war, und das innere, den Sauerstoff enthaltende Gefäss daher nicht sehr leicht zu beobachten sein konnte.

Ein anderes Anzeichen dafür, dass die Temperatur des Umwandlungspunkts der Temperatur des Schmelzpunkts nahe liegt, liefert die Beobachtung von Sir James Dewar[3]), dass „unter der dauernden Evakuierung durch die Holzkohle die glatte Oberfläche[4]) des Sauerstoffs allmählich durch zahlreiche Risse aufgespalten wurde, die nur langsam in die Masse hineindrangen und ihr das Aussehen verliehen, als ob sie eine weisse, kristallinische Oberfläche besässe[5]). Diese verschwand sehr

---

[1]) Bull. Intern. de l'Acad. des Sciences de Cracovie 836 (1903).

[2]) Dewar, Proc. Roy. Soc. **85 A**, 597 (1911).

[3]) Loc. cit. S. 594.

[4]) Kristalle I (?).

[5]) Kristalle II (?).

rasch beim Abdrehen der Holzkohlenevakuierung, und die Oberfläche wurde ganz glatt, obgleich, bei der guten Isolation, während 15 Minuten oder länger keine merkliche Schmelzung beobachtet werden konnte." Diese aus der Abhandlung von Sir James Dewar zitierten Beobachtungen scheinen darauf hinzudeuten, dass die Temperatur der Umwandlung der Kristalle I in Kristalle II sich durch fortgesetzte Holzkohlenevakuierung über dem festen Sauerstoff erreichen lässt, wodurch die Oberfläche der so in die Kristallform II umgewandelten Sauerstoffmasse rissig wird und ein weisses Aussehen annimmt. In vier verschiedenen Versuchsreihen wird der Druck, nach Abdrehen des Holzkohlenvakuums, von Sir James Dewar zu 0·467, 0·43, 0·4820 und 0·465 mm angegeben. Er stieg rasch an und blieb dann bei ungefähr 1·11 bis 1·12 mm etwa 30 Minuten während des Schmelzens konstant. Die Evakuierung war in allen Fällen bis auf 0·3 mm gebracht worden, und die Konstanz des Werts, der unmittelbar nach Unterbrechen der Verbindung mit dem Holzkohlenvakuum erhalten worden war, zeigt an, dass dieser Wert 0·46 mm der Tripelpunktsdruck Kristalle I—Kristalle II—Dampf ist. Der Druck steigt dann rasch auf 1·12 mm, der als der Tripelpunktsdruck Kristalle I—Flüssigkeit—Dampf angesehen werden muss.

Die meisten physikalischen Konstanten des festen Sauerstoffs sind beim Siedepunkt des Wasserstoffs bestimmt worden, und sie müssen daher als die Konstanten der zweiten Kristallmodifikation des Sauerstoffs angesehen werden. Die oben beschriebenen Beobachtungen über die Kristallisation und das Schmelzen von Sauerstoff deuten darauf hin, dass zur Bestimmung irgend welcher Konstanten der Modifikation I es nötig sein wird, den Sauerstoff zunächst unter die Umwandlungspunktstemperatur abzukühlen und dann das Produkt zu untersuchen, das durch Umwandlung aus Form II erhalten wurde, da durch direktes Kristallisieren des Sauerstoffs aus dem flüssigen Zustand ein Gemisch von unterkühlter, steif gewordener Flüssigkeit mit variierenden Mengen von Kristallen — je nach den Abkühlungsbedingungen — erhalten werden kann. Das Springen der Masse während der Umwandlung in Form II und die Undurchsichtigkeit des Produkts zeigen eine nicht unbeträchtliche Volumänderung an, und zwar ist die Modifikation II die dichtere. Dieselben Erscheinungen indessen werden es schwierig gestalten, richtige Werte für die Dichte dieser Modifikation von festem Sauerstoff zu erhalten, wenn er in einem geschlossenen und starren Gefäss enthalten ist.

Die latente Umwandlungswärme der einen Form in die andere ist wahrscheinlich beträchtlich, da Estreicher angibt, dass er ein deut-

liches Halten im Anstieg seines Heliumthermometers bei dem Punkt, der hier als der Umwandlungspunkt betrachtet wird, beobachtete.

Die Existenz zweier kristallinischer Modifikationen von Sauerstoff ist von Interesse mit Rücksicht auf die Stellung des Sauerstoffs in der periodischen Klassifikation der Elemente und die Analogie, die zwischen den Verbindungen von Sauerstoff und von Schwefel besteht. Durch die Entdeckung ähnlicher Polymorphiebeziehungen ist jetzt diese Analogie auf die Elemente selbst ausgedehnt.

Die Untersuchungen sind in dem Davy-Faraday Research Laboratory der Royal Institution ausgeführt worden. Ich bin Professor Sir James Dewar für gütigen Rat hinsichtlich dieser Bestimmungen bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs und für die Überlassung der Vakuumgefässe, Heber und der erforderlichen Mengen flüssiger Luft und flüssigen Wasserstoffs zu Dank verpflichtet. Auch möchte ich Herrn W. Green, B. Sc. vom Davy-Faraday Laboratory für wertvolle Hilfe während dieser Versuche danken.

Bücherschau.

The mechanistic Conception of Life. Biological Essays by Jacques Loeb. M. D., Ph. D., Sc. D. The University of Chicago Press. Chicago, Illinois, 1912. 232 S. Format 14·5 : 22·5.

Der Berichterstatter hat die Leser der Zeitschrift wiederholt sowohl auf die einzelnen Forschungen, wie auch auf die zusammenfassenden Werke des berühmten deutsch-amerikanischen Forschers aufmerksam machen dürfen, durch dessen grundlegende Entdeckungen der Zusammenhang zwischen physikalischer Chemie und Biologie ausserordentlich viel inniger geworden ist, als sich bis dahin auch die kühnsten Denker auf beiden Gebieten träumen liessen. So wird auch diese Zusammenstellung von Vorträgen und Abhandlungen, die sich an ein grösseres Publikum wenden, wiederum von Herzen willkommen geheissen werden. Es sind zehn Stücke dieser Art in diesem Band vereinigt, deren Titel sind: Die mechanistische Auffassung des Lebens; die Bedeutung der Tropismen für die Psychologie; einige fundamentale Tatsachen und Begriffe bezüglich der vergleichenden Psychologie des Zentralnervensystems; Anpassung von Fischen an die Umgebung und der Mechanismus des Sehens; einige Tatsachen und Prinzipien der physiologischen Morphologie; über die Natur des Befruchtungsvorgangs; über die Natur der bildenden Reize (künstliche Parthenogenese); die Vermeidung des Todes des Eies durch den Befruchtungsvorgang; die Rolle der Salze in der Erhaltung des Lebens; experimentelle Studien über den Einfluss der Umgebung auf Tiere. Wie man sieht, handelt es sich hier um Probleme, deren Lösung nicht nur für die Biologie, sondern für die gesamte wissenschaftliche Auffassung der Welt und des Lebens von grundlegender Bedeutung ist. Bei der ausserordentlich scharf gekennzeichneten und persönlichen Stellung, welche der Verfasser zu Dingen einnimmt, und bei der Energie, mit welcher er diese Stellung vertritt, werden die Abhandlungen nicht verfehlen, die Aufmerksamkeit und gegebenenfalls auch den leidenschaftlichen Widerspruch der beteiligten Forscher und Denker hervorzurufen. Für den, welcher die Entwicklung des modernen Denkens, sei es als Mitarbeiter, sei es als teilnehmender Zuschauer verfolgt, wird das Studium der vorliegenden Abhandlung von dem allergrössten Interesse sein. *W. O.*

Fortschritte und Probleme der chemischen Industrie. Vortrag, gehalten in der allgemeinen Sitzung des VIII. internationalen Kongresses für angewandte Chemie am 9. September 1912 in New York von C. Duisberg. Leipzig, O. Spamer, 1913. 32 S. Format 15·5 : 23·2. Preis M. 1.—.

Es ist von nicht geringem Interesse, hier einen Mann, dessen Namen mit den Fortschritten der chemischen Industrie Deutschlands vielfach und nahe verknüpft ist, sich über dieses berufsgemässe Thema äussern zu hören. Selbst wenn man sich sagt, dass eine solche Darstellung mitten aus dem tätigen industriellen und wirtschaftlichen Leben heraus notwendig sich in gewissem Sinne einseitig ge-

stalten muss, so liegt doch gerade auch in dieser Einseitigkeit vielfältige Anregung für den denkenden Forscher, der die Angelegenheit nicht nur unter dem Gesichtspunkt des Chemikers, sondern unter dem des Volkswirts und Kulturforschers betrachtet. Fügen wir hinzu, dass die bekannte lebhafte und anschauliche Sprache des Verfassers sich auch in dieser Schrift geltend macht, so wird genug gesagt sein, um das Interesse zu rechtfertigen, welches sich an diese Abhandlung knüpft.

W. O

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von Dr. R. Börnstein und Dr. W. A. Roth. 1313 S. Berlin, J. Springer, 1912. Preis geb. M. 56.—.

Nachdem die dritte Auflage des grossen Tabellenwerks, die vor sieben Jahren erschien, infolge der rapiden Zunahme des Materials an Brauchbarkeit schon merklich verloren hatte, erscheint nunmehr die vierte in wiederum stark vergrössertem Umfange. Da Landolt selbst schon bei der letzten Ausgabe nicht mehr offiziell als Herausgeber tätig sein konnte, und auch Meyerhoffer, der seine Aufgabe übernommen hatte, schon verstorben ist, ist die Redaktion eines grossen Teils der physikalisch-chemischen Abschnitte auf Prof. Roth übergegangen, während Prof. Börnstein auch jetzt, wie bisher, den Rest bearbeitet hat. Die Zahl der Mitarbeiter hat nur unerheblich zugenommen, von 45 auf 50, dagegen sind die Tabellen nicht nur teilweise stark vergrössert, sondern auch an Zahl vermehrt worden.

So sind neu aufgenommen worden Tabellen über: Druckabhängigkeit der innern Reibung, minimale Schichtdicken, kristalline Flüssigkeiten, Kältegemische, thermometrische Fixpunkte, Heizflüssigkeiten, kritische Daten von Lösungen, Gleichgewichte organischer Stoffe, Gaslöslichkeit in Lösungen, Verteilungskoeffizienten, Koexistenzkurven binärer Salzgemische, Schmelzpunkte von Mineralien, Temperaturleitfähigkeit, Joule-Thomsoneffekt, Mischungswärmen, indirekt bestimmte Wärmetönungen, Leitfähigkeit nichtwässeriger Lösungen, Ostwaldsche Dissociationskonstante, Dissociation des Wassers, Hydrolyse, Löslichkeitsprodukte, elektromotorische Kräfte einiger galvanischen Ketten, Temperaturkoeffizient des Widerstands schlechtleitender fester Körper, Radioelemente, Gasionen, osmotischer Druck, Magnetisierbarkeit von Legierungen, Schallgeschwindigkeit in Luft, Gasgleichgewichte usw.; wieder eingefügt ist die in der vorigen Auflage leider weggelassene Tabelle über charakteristische Konstanten von organischen Stoffen. Stark erweitert ist, abgesehen von den Zahlentabellen, die sehr nützliche Zeitschriftenübersicht mit Band- und Jahreszahlen. Eine Anzahl mehr oder minder wesentlicher Fehler der vorigen Auflage ist beseitigt.

Der Kritik eines derart umfangreichen Werks sind naturgemäss dadurch Schranken gesetzt, dass es kaum möglich ist, einen Berichterstatter zu finden, der auf allen Gebieten, die hier vereinigt sind, hinreichend kompetent wäre. Auch an dieser Stelle muss darum auf eine erschöpfende Besprechung verzichtet werden. Zunächst ist ganz allgemein hervorzuheben, dass die von den einzelnen Mitarbeitern geleistete Arbeit nicht nur quantitativ, sondern auch qualitativ sehr verschieden ist, und dass neben ganz vorzüglich behandelten Tabellen andere stehen, auf die der Bearbeiter nicht die erforderliche Sorgfalt verwendet hat.

Besonders gut gelungen sind die Tabellen über Dielektrizitätskonstanten (Bädeker), Thermometrie (Scheel), spezifische Wärmen (Börnstein und Scheel),

Dampfdrucke und Gleichgewichtsdrucke (Stirm), Kritische Daten (Valentiner) Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung von wässerigen Lösungen (Roth), Dichte wässeriger Lösungen (Bein), Mischbarkeit von Flüssigkeiten (Rothmund), Gaslöslichkeit (Just). An diesen allen ist wohl kaum etwas zu tadeln, an einigen dagegen sehr viel zu loben. In Tabelle 129 und 131 fehlen einige wenige Daten (z. B. für H_2SO_4, S_2Cl_2).

Etwas mehr ist gegen andere Stellen einzuwenden. So fehlen in der grossen Löslichkeitstabelle, die Meyerhoffer in der vorigen Auflage mustergültig angelegt hatte, und die jetzt von Kremann erweitert worden ist, einige Zahlen, desgleichen bei den Ostwaldschen Dissociationskonstanten (darunter die Zahlen von Swarts über Fluoressigsäuren, andere von Sakurai, Coppadoro u. a.). Bei den Überführungszahlen sind die Zahlen von Noyes für $BaCl_2$, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4 falsch aus der vorigen Auflage übernommen, bei den Zahlen von Wolff für $BaCl_2$ sind Anion und Kation verwechselt worden, die Messungen von Nordström (KOH) und Denham ($CuCl_2$ und $CuBr_2$) fehlen ganz. Die Verteilungskoeffizienten (Tabelle 143) sind nur in einer knappen Auswahl vertreten; darunter befinden sich die längst als falsch erwiesenen Zahlen für Pikrinsäure von Kuriloff, noch dazu ohne Temperaturangabe. Eine kleine Lücke weist auch die sonst anscheinend einwandfreie Tabelle 219 auf, da sie die Refraktionsmessungen von Carnazzi nicht berücksichtigt.

Merkliche Lücken finden sich in der Tabelle der Kapillaritätskonstanten. Zwar lautet die Überschrift zu Tabelle 45 und 46 auf „Kapillaritätskonstante einiger Flüssigkeiten", doch hätte bei einer Länge von zehn Seiten eine elfte Seite wohl noch zugefügt werden dürfen, um sowohl einige ganz fehlende Stoffe anzuführen, wie auch für eine Anzahl nicht fehlender die Literatur besser auszunutzen. Auch die Oberflächenspannungen von Lösungen sind sehr knapp behandelt worden, z. B. fehlen ausser andern die Messungen von Röntgen und Schneider ganz

Ein arges Versehen liegt bei Tabelle 242c vor (Leitfähigkeiten bei 25° nach Jones). Der Bearbeiter hat nicht beachtet, dass H. C. Jones noch heute Leitfähigkeiten in reziproken Siemenseinheiten auszudrücken pflegt. Alle Zahlen dieser Tabelle sind also mit 1·063 zu multiplizieren.

Ganz besonders mangelhaft ist die Tabelle 28 (Kompressibilität von Flüssigkeiten). Der Bearbeiter hat zwar endlich das Material der früher nur zitierten grossen Arbeit von Amagat aus dem Jahre 1893 eingefügt, sonst aber die meisten Lücken der vorigen Auflage bestehen lassen und von der neuern Literatur fast nichts nachgetragen. Es ist kaum denkbar, dass viele neue Ergebnisse, die hier fehlen, absichtlich weggelassen worden sind. Denn dem Vorwort zufolge hat man zwar „auf ältere Angaben verzichtet, wenn sie der genügenden Sicherheit entbehrten oder durch neue Beobachtungen von grösserer Sicherheit ersetzt werden konnten." Aber beides trifft hier nicht zu, man müsste denn annehmen, dass beispielsweise die Arbeiten von Th. W. Richards so veraltet seien oder der gleichfalls im Vorwort erwähnten „sachverständigen Kritik" so wenig standgehalten haben, dass sie nicht einmal in der Literaturübersicht zitiert werden durften, oder dass ferner die neue Zahl 80 für Essigsäure nach Ritzel aus einem dieser Gründe nicht statt der alten Zahl 41 nach Colladon und Sturm hätte angeführt werden müssen. In der Konservierung von Angaben der vorigen Auflage wird hier so weit gegangen, dass in der Zahlentabelle sogar der Druckfehler Bogaski statt Boguski übernommen worden ist, während in der Literaturüber-

sicht in beiden Auflagen der Name richtig angegeben wird. Von Daten, die sich auf Lösungen beziehen, sind nur die von Drecker und Pagliani wieder und die von Tait neu angegeben worden, während von den vielen andern nicht einmal die von Röntgen und Schneider mitgeteilt werden.

Die Tabelle ist weit von vollständiger Angabe der vorhandenen zuverlässigen Zahlen entfernt und entspricht nicht der Behauptung des Vorworts, dass „selbstverständlich sämtliche Tabellen der vorigen Auflage durch die seitdem erschienene Literatur sorgfältig ergänzt“ worden seien.

Da die Mängel einiger weniger Tabellen zweifellos nicht hindern werden, dass das wichtige und unentbehrliche Buch wieder in vier oder fünf Jahren vergriffen ist, so seien hier einige Wünsche für die nächste Auflage vorgetragen, die der Redaktion vielleicht erwägenswert erscheinen.

In die Tabellen aufzunehmen wären danach Dichten von ungesättigten Dämpfen, sowie spezifische Wärmen von gesättigten Dämpfen, ferner die wenig zahlreichen und zum Teil schwer zugänglichen Messungen von Kompressionswärmen; sodann aber sollten die wichtigsten Eigenschaften von Gemischen, die jetzt nur vereinzelt und nur auszugsweise mitgeteilt werden, systematisch zusammengestellt werden. Das könnte bei ausgiebiger Verwendung der graphischen Darstellung oder von Interpolationsformeln ohne grosse Platzbeanspruchung geschehen. Die Literatur sollte in gleichmässiger Weise behandelt werden, und zwar so, dass alle Abhandlungen mit brauchbaren Resultaten zitiert werden und angegeben wird, welche Stoffe untersucht sind, damit man von nicht zahlenmässig angeführten Resultaten wenigstens weiss, wo sie zu finden sind. In einigen Tabellen ist dies schon jetzt und auch früher geschehen, bei andern dagegen haben die Bearbeiter solche nützliche Angaben nicht gemacht. Weiter zwingt der hohe Preis des Buchs, die Frage zu stellen, ob man nicht eine Zerlegung in einzeln käufliche Hefte vornehmen sollte, die eine gewisse Anzahl ganzer Bogen umfassen. Wenn dabei das Kapitel, das man zu besitzen wünscht, schon auf der vorletzten Seite abgeschlossen ist, und man noch eine unnötige Seite voll Zahlen mitkaufen muss, so wird das nicht schaden. Endlich wäre es wahrscheinlich zweckmässig, wenn die Bearbeiter verwandter Tabellen während des Drucks ihre Korrekturbogen austauschten, um sich eventuell gegenseitig auf Lücken oder Versehen aufmerksam machen zu können. Andernfalls hat diese ganze Arbeit der Generalredakteur allein zu leisten, und das kostet nicht nur viel Mühe, sondern verlangt von ihm eine so universelle Sachkenntnis, wie sie heute wohl überhaupt niemand mehr besitzen kann.

Ein kleines Versehen, das unter 50 Mitarbeitern sicher wenigstens einem aufgefallen wäre, findet sich in Tabelle 39, wo derselbe Stoff einmal als Methylformiat und einmal als Ameisensäuremethylester angeführt ist.

Als noch besseres Beispiel für einen Fehler, der sich vielleicht durch solche rationelle Ausnutzung der Kenntnisse aller Mitarbeiter hätte vermeiden lassen, sei eine Stelle der sonst recht sorgsam bearbeiteten Tabelle 116 angeführt. Dort sind die Ammoniakgleichgewichtsdrucke von Salzammoniakaten nach Isambert mitgeteilt, und zwar mit drei Fehlern. Die zitierte Abhandlung hat zunächst nicht die Seitenzahl 1529, sondern 1259, zweitens enthält sie die mitgeteilten Zahlen überhaupt nicht, und drittens sind diese Zahlen falsch, nämlich sämtlich im Verhältnis 1 : 10 zu klein. Die Erklärung für diese Konfusion, die unverändert aus der vorigen Auflage übernommen worden ist, ist vermutlich folgende. Da das Original offenbar nicht eingesehen worden sind, so dürfte der frühere Bearbeiter die Angaben dem Ost-

waldschen Lehrbuche entnommen haben. Dort sind zwei Stellen zitiert, erstens die den präparativen Teil enthaltende — diese ist hier im Tabellenwerk angeführt — und zweitens die schwer zugängliche Abhandlung, in welcher die Druckmessungen angegeben sind. Ostwald hat die Zahlen nicht diesem Original entnommen, sondern der Encyclopédie chimique, in die sie von Ditte — und zwar richtig — aufgenommen worden waren. Er hat dabei jedoch die Zahlen von Millimetern *Hg* auf die von ihm überall benutzte Einheit der Zentimeter umgerechnet, ohne das hier nochmals hervorzuheben. Daraus ist nun wohl das Missverständnis des frühern Bearbeiters des Landolt-Börnstein entstanden, der die Zahlen mit spätern Literaturangaben anderer Autoren zu vergleichen unterlassen und auch die Zitate verwechselt hat.

So leicht ein solcher komplizierter Irrtum — der nicht dem Bearbeiter zum Vorwurf gemacht werden soll — entstehen kann, so leicht kann er möglicherweise beseitigt werden, wenn die Bearbeiter in direktem Konnex miteinander stehen, denn fünfzig Paar Augen sehen mehr als zwei. *C. D.*

Monographs on Inorganic & Physical Chemistry: **Osmotic Pressure** by Alexander Findlay. London, New York, Bombay and Calcutta, Longmans, Green & Co., 1913. 84 S. Format 15 : 22.

Der Gegenstand der vorliegenden Schrift ist die Darstellung der Arbeiten, welche bis zu der neuesten Zeit durchgeführt worden sind, um den fundamentalen Begriff des osmotischen Drucks experimentell zu erläutern. Bekanntlich haben die Versuche, den fraglichen Wert messend genauer festzustellen, anfangs auf so grosse Schwierigkeiten geführt, dass es eine Zeit gab, in welcher man die Ausführung unmittelbarer Messungen des osmotischen Drucks für nahezu unmöglich erachtete. Insbesondere die unermüdlichen Forschungen von Morse haben dann gezeigt, wie man diese Schwierigkeiten überwinden kann, und seitdem ist noch von andern Seiten das Problem erperimentell weitgehend gefördert worden.

Der Verfasser bringt eine zusammenhängende und eingehende Darstellung dieser Bemühungen und ihrer Resultate und diskutiert sodann im Anschluss an diese Messungen und nach der Erörterung der Gesetze idealer, d. h. unendlich verdünnter Lösungen die Ergänzungen, welche für die Darstellung der tatsächlichen Verhältnisse an Lösungen von endlicher Konzentration eintreten müssen. Auch mit den noch gegenwärtig vielfach und meist mit unzulänglichem Bedacht erhobenen Einwendungen gegen die Lehre vom osmotischen Druck weiss er sich bestens abzufinden. So haben wir insgesamt in dem vorliegenden Werkchen eine ausgezeichnete Darstellung des vorliegenden Problems bis zu seiner neuesten Entwicklung, und diejenigen, welche etwa noch theoretische Sorgen um ihre Berechtigung für die Benutzung dieses so überaus bequemen und anschaulichen Begriffs gehabt haben, können sich durch das Studium dieser Schrift von diesen Sorgen befreien.

W. O.

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 44: **Elektrobiologie,** die Lehre von den elektrischen Vorgängen im Organismus auf moderner Grundlage, dargestellt von Julius Bernstein Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1912. IX + 215 S. Format 13·7 : 21·5. Preis M. 6.—.

Dieses Schriftchen hat im Gemüte des Berichterstatters wunderliche Vorgänge ausgelöst; denn der Zentralgedanke, der sich hier in mannigfaltiger Entwicklung

zur Grundlegung einer allgemeinen Elektrobiologie verwertet findet, ist von ihm vor bald einem Vierteljahrhundert, nämlich im Jahre 1890 geäussert worden und hat dann eine Latenzzeit von zehn Jahren durchmachen müssen, bis er von dem Verfasser des vorliegenden Werks aufgegriffen und mit einer Pflege, wie sie liebevoller nicht von dem Vater seinem eigenen Geisteskinde gegenüber gedacht werden kann, zu einer ausgedehnten Theorie entwickelt worden ist. Es ist das der Gedanke, dass die verschiedene Permeabilität von Membranen für verschiedene Ionen notwendig zu Potentialdifferenzen an den beiden Seiten dieser Membranen führen muss. Dies ist dann auch der Hauptgesichtspunkt, dessen Entwicklung durch zum Teil neue und bisher nicht veröffentlichte Untersuchungen sich in dem vorliegenden Bändchen findet. Bei diesem nahen Verhältnis des Berichterstatters zu dem Inhalt des Buchs muss die hier gegebene Andeutung genügen, um den Leser darüber zu orientieren, wie weit er sich mit diesem neuen Anwendungsgebiet der unerschöpflichen Dissociationstheorie der Elektrolyte bekannt machen möchte. *W. O.*

Theorien der organischen Chemie, zugleich zweite Auflage der neuern theoretischen Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie von F. Henrich. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1912. XIV + 401 S. Format 14·5 : 22·5. Preis M. 10.—.

Die erste Auflage dieses Werks ist seinerzeit angezeigt worden. Die vorliegende Neubearbeitung desselben zeigt eine nicht unerhebliche Erweiterung, und der Verfasser hat nicht unterlassen, die Darstellung der theoretischen Anschauungen in der organischen und dementsprechend auch in der allgemeinen Chemie auf die neuesten Entwicklungen zu führen, welche durch die Einführung des Elektronenbegriffs angeregt worden sind. Die Darstellung gewinnt durch die intensive Hingabe des Autors an seinen Gegenstand eine erfreuliche Lebhaftigkeit, und so darf das Buch auf einen dauernden Platz in der Bibliothek des Chemikers Anspruch erheben. *W. O.*

V. v. Richters Chemie der Kohlenstoffverbindungen oder Organische Chemie. 11. Aufl., II. Bd.: **Carbozyklische und heterozyklische Verbindungen**, neu bearbeitet von R. Anschütz und H. Meerwein. Bonn, Friedrich Cohen, 1913. XXII + 1048 S. Format 16·5 : 24·5. Preis M. 26.—.

Wiewohl von dem ursprünglichen Buche Viktor v. Richters in den regelmässig erfolgenden Neuauflagen so gut wie nichts mehr übrig geblieben ist, erhält sich das Werk doch dauernd im Gebrauche, weil es nach wie vor sich auf das Beste den Bedürfnissen des studierenden Chemikers anzuschliessen weiss. Auch die Form, welche das Buch in den Händen des jetzigen Herausgebers, R. Anschütz, angenommen hat, ist wohl bekannt, dass sie weiterer Beschreibung nicht bedarf. So genüge hier die Nachricht, dass der zweite Band erschienen ist und mit seinen über tausend Seiten jeden Versuch des Studenten, den ganzen Inhalt gedächtnismässig zu bewältigen, als hoffnungslos erscheinen lässt. In der Chemie wird früher als in den andern exakten Wissenschaften daher die Notwendigkeit eintreten, durch ein sorgfältig durchgeführtes Registriersystem die an jedem Punkt vorhandenen und jeweils von dem Benutzer erforderten Kenntnisse ohne Schwierigkeit und Zögern auffindbar zu machen. Zu diesem Ideal ist der „Richter“ und der „Beilstein“ nur je ein Durchgangspunkt. *W. O.*

Die Rolle des Lösungsmittels in der chemischen Kinetik. II.

Von

Hans v. Halban.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 8. 5. 13.)

In der ersten Mitteilung[1]) wurde gezeigt, dass sich die bis dahin aufgestellten Beziehungen zwischen der Geschwindigkeit, mit der chemische Vorgänge in den verschiedenen Lösungsmitteln erfolgen, und den sonstigen Eigenschaften der letztern nicht aufrecht erhalten lassen. Es wurde der Standpunkt vertreten, dass man das Problem nur auf dem von van 't Hoff[2]) angedeuteten Wege der Berücksichtigung der gleichgewichtsverschiebenden Wirkung des Lösungsmittels mit Aussicht auf Erfolg angreifen könne.

Damals lag noch kein Material vor, aus dem sich einigermassen sichere quantitative Schlüsse für oder gegen die Zweckmässigkeit des van 't Hoffschen Vorschlags hätten ziehen lassen. Auf Grund qualitativer Überlegungen war ich zu der Ansicht gelangt, dass die Berücksichtigung des gleichgewichtsverschiebenden Einflusses in der von van 't Hoff vorgeschlagenen Form keine Vereinfachung ergibt, dass dagegen noch eine andere Formulierung möglich ist, welche durch die Ergebnisse der Waldenschen Untersuchungen[3]) gestützt zu werden schien.

Inzwischen sind mehrere Arbeiten erschienen, in denen ebenfalls der Gedanke van 't Hoffs aufgenommen wird. O. Dimroth[4]) hat, um diese Überlegungen anwenden zu können, die Löslichkeit der isomeren Formen des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters und ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in einer Reihe von Lösungsmitteln bestimmt. Seine Resultate führen ihn zu dem Schlusse, dass die van 't Hoffsche Zerlegung tatsächlich die Lösung des Problems bedeutet. Die van 't Hoff-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 129 (1909). Ausführlicher Habilitationsschrift, Würzburg 1909.

[2]) Vorlesungen I. 219 (1901).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 633 (1908); Rivista di Scienza I (1907).

[4]) Lieb. Ann. **377**, 127 (1910).

schen Konstanten variieren in diesem Fall weit weniger mit dem Lösungsmittel als die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten, es bleibt also nach Elimination des gleichgewichtsverschiebenden Einflusses des Lösungsmittels nur noch ein ganz unbedeutender Rest von „katalytischer Wirkung" zurück. Zu demselben Schlusse gelangte S. Bugarsky[1]) bei der Untersuchung der Reaktion zwischen Brom und Äthylalkohol. Doch liessen hier die Eigenschaften der reagierenden Stoffe nur die Verwendung von drei Lösungsmitteln zu, deren eines überdies Abnormitäten aufwies.

H. Freundlich und M. B. Richards[2]) dagegen finden, dass bei der Umwandlung des ε-Chloramylamins in Piperidinchlorhydrat keine Beziehung zwischen Umwandlungsgeschwindigkeit und Löslichkeit besteht.

Dagegen hat sich M. Trautz[3]) bei seinen theoretischen Untersuchungen den Überlegungen van't Hoffs angeschlossen.

Einzelne Autoren suchen nach einer direkten Beziehung zwischen den gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten und den physikalischen Eigenschaften der Lösungsmittel[4]).

Die von mir vertretene Ansicht, die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Lösungsmittel lasse sich keinesfalls auf die Löslichkeit der reagierenden Stoffe zurückführen, beruhte zunächst nur auf Schätzungen und Analogieschlüssen. Zur Aufklärung der Frage war es notwendig, für weitere Reaktionen die Geschwindigkeit und die Löslichkeit der beteiligten Stoffe festzustellen. Dies schien schon deshalb wünschenswert, weil in dem von Dimroth untersuchten Fall die Variation der Geschwindigkeitskonstante nicht sehr gross ist (1:100), und weil sich aus der Tatsache, dass die van't Hoffschen Konstanten in einem einzelnen Falle geringere Variation zeigen als die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten, noch kein bindender Schluss ziehen lässt.

Es war nicht leicht, einen für den vorliegenden Zweck geeigneten Fall zu finden. Die Zahl der Reaktionen, welche in einer grössern Anzahl von Lösungsmitteln ungestört verlaufen und sich quantitativ verfolgen lassen, ist an sich schon gering. Sie wird aber noch bedeutend eingeschränkt durch die Forderung, dass die Löslichkeit der reagierenden Stoffe der Messung zugänglich sein soll. Will man nicht den äusserst

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 705 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 681 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **67**, 93 (1909); Z. f. Elektroch. **18**, 908 (1912).

[4]) Vgl. N. Schilow und A. Pudofkin, Z. f. Elektroch. **16**, 125 (1910); E. S. Grummell, Journ. Chim. Phys. **9**, 143 (1910).

mühsamen und kostspieligen Weg der isothermen Destillationen zur Ermittlung der Partialdruckkurven begehen, so kommen nur solche reagierende Stoffe in Betracht, die bei der Versuchstemperatur entweder fest oder gasförmig sind oder schliesslich grossen Dampfdruck besitzen und sich leicht analytisch bestimmen lassen. Messungen der Verteilung gegen Wasser kommen nur ausnahmsweise in Betracht, weil die meisten Lösungsmittel dabei so viel Wasser aufnehmen, dass die Resultate entstellt werden.

Nach längern vergeblichen Versuchen griff ich wieder auf die Ammoniumsalzbildung zurück, und es gelang mir, ein Amin und ein Halogenalkyl zu finden, deren Löslichkeit und Reaktionsgeschwindigkeit sich bei derselben Temperatur messen lässt.

Ich wählte dazu die Reaktion:

$$p\text{-}NO_2C_6H_4CH_2Cl + (CH_3)_3N = (CH_3)_3NCH_2C_6H_4NO_2 . Cl.$$

Diese Reaktion verläuft bei 25° mit gut messbarer Geschwindigkeit. Anderseits entsprechen auch die reagierenden Stoffe den oben erwähnten Forderungen.

Experimenteller Teil.

Das *p*-Nitrobenzylchlorid wurde durch Nitrieren von Benzylchlorid bei tiefer Temperatur dargestellt und durch mehrmaliges Umkristallisieren aus viel heissem Ligroin gereinigt.

0·4831 g gaben nach Carius 0·4040 g Chlorsilber; 0·4417 g wurden mit überschüssigem alkoholischem Silbernitrat durch 72 Stunden im Rohr auf 100° erhitzt und ergaben 0·3701 g Chlorsilber.

Ber. 20·67 % Chlor, gef. 20·69, 20·72 %.

Das *p*-Nitrobenzylchlorid reagiert so träge mit Silbernitrat, dass sich das Halogen nicht, wie üblich, durch blosses Kochen mit alkoholischem Silbernitrat bestimmen lässt.

Das Trimethylamin wurde aus dem von Kahlbaum bezogenen Chlorhydrat durch Kali in Freiheit gesetzt und durch ein langes, mit Natronkalk gefülltes Rohr in das Lösungsmittel geleitet. Letzteres wurde hierbei, wenn es sein Erstarrungspunkt erlaubte, durch eine Eiskochsalzkältemischung gekühlt, um Verluste an Amin zu vermeiden. Die Konzentration des Amins wurde durch Titrieren mit 0·05-norm. Salzsäure bestimmt. Als Indikator diente eine Mischung von Methylorange mit indigschwefelsaurem Natrium[1]).

Die verwendeten Lösungsmittel wurden den folgenden Angaben entsprechend gereinigt.

---

[1]) R. Luther, Chemiker-Zeitg. **31**, 1172 (1907).

Für die mit I bezeichneten Lösungsmittel gilt das in der ersten Mitteilung Gesagte. Die mit (L) bezeichneten wurden nur zu Löslichkeitsbestimmungen benutzt.

Methylalkohol (I), Äthylalkohol (I), Propylalkohol (I), Amylalkohol (I), Benzylalkohol, Kahlbaumsches Präparat nochmals destilliert, 204·8 bis 205·2° 742 mm; für die Löslichkeitsbestimmungen wurde ein billigeres Präparat von der Firma Schmitz in Düsseldorf verwendet. Es hatte denselben Siedepunkt, und ein Kontrollversuch ergab auch praktisch dieselbe Bildungsgeschwindigkeit für das Salz. Essigsäure (I), Aceton (I), Acetophenon, Kahlbaumsches Präparat durch Ausfrieren gereinigt. Paraldehyd, Kahlbaumsches Präparat, ausgefroren, von Natrium destilliert (L). Äther, alkoholfrei wie für Xanthogensäure[1]). Acetonitril, Kahlbaumsches Präparat, über Natriumsulfat getrocknet, destilliert 81·0 bis 81·2° 752 mm. Nitromethan, nach der Methode von W. Steinkopf und G. Kirchhoff[2]) dargestellt, über Kaliumcarbonat getrocknet, destilliert 100·6° 751 mm. *o*-Nitrotoluol, Kahlbaumsches Präparat, nach der von H. Lösner[3]) angegebenen Methode gereinigt, über Chlorcalcium getrocknet, ausgefroren. Nitrobenzol (I). Äthylacetat, nach der von E. Beckmann[4]) angegebenen Methode gereinigt, über Phosphorpentoxyd destilliert 76·2 bis 77·1° 753 mm. Äthylbenzoat, Kahlbaumsches Präparat nochmals destilliert 212·4 bis 212·9° 764 mm. Äthylnitrat, im Laboratorium hergestellt, über Chlorcalcium getrocknet, destilliert 86·6 bis 87·6° 750 mm (L). Isoamylbromid, Kahlbaumsches Präparat (L). Brombenzol, Kahlbaumsches Präparat (L). Chloroform (I). Tetrachlorkohlenstoff, Kahlbaumsches Präparat, destilliert 75·4 bis 75·6° 737 mm (L). Benzylchlorid, Kahlbaumsches Präparat (L). *α*-Bromnaphthalin, Kahlbaumsches Präparat, im Vakuum destilliert 145 bis 146° 16 mm. Hexan, Kahlbaums „*n*-Hexan aus Petroleum", über Natrium destilliert, 67·0 bis 67·8° 743 mm (vgl. auch unten S. 139). Isopentan, Kahlbaumsches Präparat (L). Benzol, Kahlbaumsches thiophenfreies Benzol wurde über Natrium destilliert.

Die Reaktion wurde durch Titration des entstehenden Ammoniumsalzes nach der von Rothmund und Burgstaller[5]) modifizierten Volhardschen Methode verfolgt. Je nach der Geschwindigkeit der Reaktion und der Löslichkeit des entstehenden Salzes in den verschiedenen Lösungsmitteln wurden entweder die Lösungen der beiden rea-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 338 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3438 (1909).
[3]) Journ. f. prakt. Chemie **50**, 563 (1895).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **18**, 488 (1895).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 330 (1909).

gierenden Stoffe in einem Kölbchen vermischt und von Zeit zu Zeit Proben mit der Pipette entnommen oder von vornherein Proben dieser Mischung in Röhrchen verteilt und eingeschmolzen oder schliesslich, bei den grössten Geschwindigkeiten, abgemessene Mengen der beiden Lösungen auf die Versuchstemperatur vorgewärmt, vermischt und nach bestimmten Zeiten durch Eingiessen in die angesäuerte Silbernitratlösung die Reaktion unterbrochen. Die Zeiten wurden, wo nötig, mit der Rennuhr gemessen. Alle Messungen wurden in einem grossen Thermostaten bei 25° ausgeführt.

In den Tabellen bedeuten A und B die Anfangskonzentrationen des Amins und des p-Nitrobenzylchlorids, x die Konzentration des entstandenen Salzes in Mol pro Liter, t die Zeit in Minuten, k die Kon-

Tabelle 1.

Hexan.

$A = 0.1474$. $B = 0.0390$.

t	x	K
13200	0.0064	0.000095
24825	0.0103	0.000087
33090	0.0118	0.000078
43215	0.0161	0.000090
	Mittel	0.000087

Tabelle 2.

Äther.

$A = 0.1184$. $B = 0.1358$.

t	x	K
4305	0.0097	0.000152
9630	0.0198	0.000151
15440	0.0290	0.000152
21540	0.0409	0.000174
22760	0.0407	0.000164
28565	0.0476	0.000166
	Mittel	0.000160

Tabelle 3.

Benzol.

$A = 0.0880$. $B = 0.1010$.

t	x	K
540	0.00693	0.00156
1365	0.0155	0.00153
2745	0.0264	0.00150
4260	0.0354	0.00150
6285	0.0435	0.00146
	Mittel	0.00151

Tabelle 4.

Äthylacetat.

$A = 0.1321$. $B = 0.1230$.

t	x	K
84	0.00804	0.0063
175	0.0159	0.0064
356	0.0304	0.0069
524	0.0380	0.0064
	Mittel	0.0065

Tabelle 5.

Propylalkohol.

$A = 0.1191$. $B = 0.1140$.

t	x	K
205	0.0166	0.0070
436	0.0312	0.0072
836	0.0522	0.0072
1516	0.0659	0.0074
	Mittel	0.0072

Tabelle 6.

Amylalkohol.

$A = 0.2287$. $B = 0.1737$.

t	x	K
74	0.0186	0.0070
182	0.0408	0.0071
277	0.0576	0.0074
371	0.0714	0.0076
443	0.0804	0.0077
	Mittel	0.0074

stante zweiter Ordnung. Letztere wurde in der bereits in der ersten Mitteilung[1]) angegebenen Weise berechnet.

Tabelle 7.

Äthylalkohol.

$A = 0.0910$. $B = 0.1230$.

t	x	K
84	0·00809	0·0093
223	0·0191	0·0094
327	0·0258	0·0094
473	0·0339	0·0095
761	0·0458	0·0096
	Mittel	0·0094

Tabelle 8.

Äthylbenzoat.

$A = 0.2097$. $B = 0.1617$.

t	x	K
30	0·0134	0·0142
87	0·0333	0·0138
167	0·0550	0·0139
298	0·0757	0·0129
383	0·0825	0·0117
486	0·0963	0·0126
	Mittel	0·0132

Tabelle 9.

α-Bromnaphtalin.

$A = 0.1461$, $B = 0.1313$.

t	x	K
45	0·0120	0·0152
80	0·0202	0·0154
120	0·0255	0·0136
138	0·0290	0·0139
180	0·0350	0·0136
210	0·0398	0·0139
	Mittel	0·0143

Tabelle 10.

Chloroform.

$A = 0.1212$. $B = 0.0993$.

t	x	K
44½	0·00838	0·0170
94	0·0161	0·0166
142	0·0208	0·0151
221	0·0313	0·0164
435	0·0468	0·0156
631	0·0580	0·0164
	Mittel	0·0162

Tabelle 11.

Methylalkohol.

$A = 0.1089$. $B = 0.0964$.

t	x	K
248	0·0313	0·0174
296	0·0363	0·0186
393	0·0435	0·0184
470	0·0478	0·0182
	Mittel	0·0181

Wiederholung.

$A = 0.1089$. $B = 0.0978$.

t	x	K
288	0·0359	0·0180
367	0·0416	0·0168
447	0·0462	0·0176
599	0·0550	0·0185
	Mittel	0·0177

Tabelle 12.

Benzylalkohol.

$A = 0.1126$. $B = 0.1257$.

t	x	K
31	0·0109	0·0274
69	0·0204	0·0252
116	0·0303	0·0248
173	0·0398	0·0244
326	0·0586	0·0251
457	0·0681	0·0277
	Mittel	0·0258

Tabelle 13.

Aceton.

$A = 0.0700$. $B = 0.0867$.

t	x	K
115	0·0218	0·043
169	0·0278	0·042
327	0·0422	0·047
442	0·0459	0·043
638	0·0512	0·040
	Mittel	0·043

[1]) Loc. cit. S. 149.

Tabelle 14.

o-Nitrotoluol.

$A = 0.0733$. $B = 0.0439$.

t	x	K
30	0·0056	0·064
211	0·0240	0·064
302	0·0291	0·066

Wiederholung.

$A = 0.1487$. $B = 0.1045$.

t	x	K
25	0·0209	0·065
50	0·0356	0·065
90	0·0511	0·063
134	0·0633	0·064
	Gesamtmittel	0·065

Tabelle 15.

Acetophenon.

$A = 0.1096$. $B = 0.1050$.

t	x	K
15	0·0120	0·078
30	0·0213	0·077
57	0·0338	0·075
92	0·0462	0·077
156	0·0599	0·076
	Mittel	0·077

Tabelle 16.

Nitrobenzol.

$A = 0.0608$. $B = 0.0643$.

t	x	K
34	0·0100	0·090
49	0·0141	0·095
69	0·0180	0·094
98	0·0224	0·091
150	0·0269	0·090
	Mittel	0·092

Tabelle 17.

Acetonitril.

$A = 0.0969$. $B = 0.0954$.

t	x	K
8	0·0157	0·254
15	0·0263	0·261
26	0·0376	0·257

Wiederholung.

t	x	K
10	0·0201	0·275
20	0·0317	0·256
30	0·0407	0·255
52	0·0525	0·241
	Mittel	0·257

Tabelle 18.

Nitromethan.

$A = 0.1095$. $B = 0.0515$.

t	x	K
4	0·0144	0·81
$5^1/_2$	0·0182	0·80
6	0·0196	0·81
11	0·0291	0·83

Wiederholung.

t	x	K
4	0·0146	0·82
6	0·0195	0·81
11	0·0286	0·81
	Mittel	0·81

Die Löslichkeit des p-Nitrobenzylchlorids wurde im allgemeinen nach der synthetischen Methode bestimmt. Die Versuche wurden so ausgeführt, dass abgewogene Mengen Substanz und Lösungsmittel in ein Reagensglas gebracht und dieses in einem Bad geschüttelt wurde, dessen Temperatur so lange variiert wurde, bis nach längerem Schütteln nur mehr wenige Kriställchen ungelöst blieben. Der umgekehrte Weg, die Temperatur des beginnenden Auskristallisierens zu ermitteln, ist hier ganz ungangbar, weil dieser Stoff aus seinen Lösungen meist erst

bei grosser Unterkühlung spontan kristallisiert. Es wurde so stets die Löslichkeit für mehrere Temperaturen ermittelt und dann der Wert für 25° graphisch interpoliert. Die relative Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur beträgt bei den verschiedenen Lösungsmitteln 4—5% pro Grad. Da sich die einer bestimmten Zusammensetzung entsprechende Temperatur gewöhnlich auf etwa 0·3° genau bestimmen liess, können die Löslichkeiten als auf etwa 1—2% genau angesehen werden.

Aus den Versuchen ergibt sich zunächst die Löslichkeit in Gramm auf 100 g Lösungsmittel. Daraus wurde weiter die Löslichkeit in Gramm pro 100 g Lösung, sowie die Zusammensetzung der gesättigten Lösung in Molprozenten berechnet.

Ferner aber war es für die Berechnung der van 't Hoffschen Konstanten notwendig, die Löslichkeit in Mol pro Liter Lösung zu kennen. Dazu wäre es eigentlich notwendig gewesen, die Dichten der bei 25° gesättigten Lösungen zu bestimmen. Ich habe mich jedoch mit einem einfachern Verfahren begnügt. Ich habe nämlich die Dichten dieser Lösungen unter der Annahme berechnet, dass sich flüssiges *p*-Nitrobenzylchlorid mit den einzelnen Lösungsmitteln ohne wesentliche Volumänderung vermischt, eine Annahme, welche für derartige Stoffe durch die Erfahrung gestützt wird[1]). Keinesfalls können die durch diese Annahme verursachten Fehler für die Resultate der im folgenden angestellten Überlegungen in Betracht kommen, da diese Fehler jedenfalls kleiner sind als die Unsicherheit der Geschwindigkeitskonstanten. Die Dichte des flüssigen unterkühlten *p*-Nitrobenzylchlorids wurde unter derselben Annahme aus der Dichte von drei Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln berechnet.

Eine Lösung von 1·763 g *p*-Nitrobenzylchlorid in 5·268 g Benzol ergab $d_4^{25} = 0{\cdot}957$. Da für Benzol $d_4^{25} = 0{\cdot}874$, ergibt sich für *p*-Nitrobenzylchlorid $d_4^{25} = 1{\cdot}36$. Eine Lösung von 3·143 g *p*-Nitrobenzylchlorid in 7·363 g Nitrobenzol ergab $d_4^{25} = 1{\cdot}233$. Da für Nitrobenzol $d_4^{25} = 1{\cdot}199$, so ergibt sich für *p*-Nitrobenzylchlorid $d_4^{25} = 1{\cdot}32$. Eine Lösung von 2·458 g *p*-Nitrobenzylchlorid in 10·467 g Tetrachloräthan ergab $d_4^{25} = 1{\cdot}530$. Da für das Lösungsmittel $d_4^{25} = 1{\cdot}582$, ergibt sich für *p*-Nitrobenzylchlorid $\mathbf{d_4^{25} = 1{\cdot}34}$. Dieser Wert wurde als Mittelwert den Berechnungen zugrunde gelegt.

Nur die Löslichkeiten in Amylalkohol und Isopentan wurden analytisch bestimmt. In ersterem Falle wurde eine Probe der gesättigten Lösung mit der Pipette entnommen, gewogen und nach Zufügen eines

---

[1]) Vgl. z. B. D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. **97**, 2620 (1910).

grossen Überschusses von metallischem Natrium und etwas Äthylalkohol[1]) durch längere Zeit am Rückflusskühler gekocht und dann eingedampft. Nach dem Eindampfen wurde überschüssiges Silbernitrat zugefügt, wieder eingedampft, mehrmals mit rauchender Salpetersäure eingedampft und schliesslich der Überschuss an Silbernitrat durch Zurücktitrieren mit Rhodanammonium ermittelt. Beim Isopentan wurde die Probe der gesättigten Lösung in ein kleines Wägeglas gebracht, gewogen, dann das Lösungsmittel verdunsten gelassen und schliesslich der Rückstand gewogen.

Die Messungen der Löslichkeit des Trimethylamins wurden nach der dynamischen Methode in der von R. Abegg und seinen Mitarbeitern ausgearbeiteten Form[2]) ausgeführt. Zwischen den Knallgasentwicklungsapparat und die zu untersuchende Lösung war ein U-Rohr mit Chlorcalcium geschaltet.

Zuerst verwendete ich zur Knallgasentwicklung einen Apparat mit Nickelelektroden, da Gaus, bzw. Abegg und Riesenfeld ursprünglich solche verwendeten, ohne Störungen zu bemerken. Es zeigte sich aber, dass die Messungen schwankende Werte ergaben. Diesen Mangel haben später auch Abegg und Riesenfeld bemerkt, und sie gingen deshalb zu Platinelektroden über[3]). Leider war mir dies entgangen, und ich erfuhr von der betreffenden Publikation erst, als ich schon einige Lösungsmittel untersucht hatte[4]). Ich habe die bis dahin mit Nickelelektroden ausgeführten Messungen grösstenteils nicht nochmals mit Platinelektroden wiederholt, weil die Schwankungen für den Zweck der vorliegenden Untersuchung ohne Bedeutung sind. Im folgenden ist bei jedem Lösungsmittel angegeben, welche Elektroden verwendet wurden.

Die Konzentration der vorgeschalteten Salzsäure (stets 5 ccm) wurde so variiert, dass nicht weniger als 0·1 g Kupfer im Kupfervoltameter abgeschieden wurden. In einzelnen Fällen brachte das mit übergeführte Lösungsmittel eine merkliche Änderung der Leitfähigkeit hervor. In diesen Fällen (Äther, Äthylacetat) wurde deshalb die Salzsäure vor der Verwendung mit dem Lösungsmittel gesättigt und ein Überschuss des letztern in das Leitfähigkeitsgefäss gebracht. Natürlich wurde in diesen Fällen die Konzentration der Salzsäure erst nach dem Zufügen des Lösungsmittels bestimmt.

---

[1]) Vgl. A. Stepanow, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4056 (1906).

[2]) Gaus, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 236 (1900); R. Abegg u. H. Riesenfeld, Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 84 (1902).

[3]) H. Riesenfeld, Z. f. Elektroch. **12**, 621 (1906).

[4]) Herr Dr. H. Riesenfeld war so liebenswürdig, mich auf diese Fehlerquelle aufmerksam zu machen.

Die Berechnung des Partialdrucks des Trimethylamins erfolgte in der bei Abegg und Riesenfeld angegebenen Weise. Die Dampfdrucke der Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur vorhandenen Daten für 25° interpoliert, wo solche nicht vorlagen, auf Grund der Regel von Ramsay und Young geschätzt. Die Dampfdruckerniedrigung durch das gelöste Trimethylamin wurde nur bei den flüchtigsten Lösungsmitteln berücksichtigt.

Im folgenden bedeutet τ den Dampfdruck des Lösungsmittels, c die Konzentration der Lösung in Mol pro Liter, D den Partialdruck des Trimethylamins in mm Quecksilber, E den unter Voraussetzung der Gültigkeit des Henryschen Gesetzes berechneten Partialdruck des Trimethylamins über einer 1-norm. Lösung, λ die Löslichkeit, d. h. den Quotienten aus der Konzentration in der Lösung und im Gasraum. Es ist:

$$\lambda = \frac{c \,.\, RT \,.\, 760}{D} = \frac{18590\, c}{D}.$$

(*Ni*). Methylalkohol. $\tau = 114$.

C	D	E	λ
0·368	9·63	26·1	712
0·510	13·2	25·9	718
0·511	13·5	26·4	704

Äthylalkohol. $\tau = 59$.

	C	D	E	λ
(*Pt*)	0·1914	7·62	39·8	467
(*Ni*)	0·299	11·8	39·4	472
(*Ni*)	0·299	11·7	39·2	474

(*Ni*). Propylalkohol. $\tau = 21$.

C	D	E	λ
0·219	8·55	38·6	482
0·329	13·1	39·8	467
0·330	13·2	39·8	467

(*Ni*). Isoamylalkohol. $\tau = 3·5$.

C	D	E	λ
0·342	16·3	47·6	390
0·346	16·9	48·7	382
0·347	16·9	48·6	383

(*Pt*). Benzylalkohol. τ vernachlässigt.

C	D	E	λ
0·0950	1·35	14·2	1308
0·247	3·57	14·5	1282
0·447	7·39	16·5	1127
0·486	8·37	17·2	1081
0·763	14·6	19·1	973
0·769	14·7	19·2	968
1·040	25·0	24·0	775

(*Pt*). Aceton. $\tau = 240$.

C	D	E	λ
0·212	51·8	244	76·2
0·237	57·8	243	76·7
0·281	68·5	244	76·2
0·325	77·6	239	77·7

(*Ni*). Acetophenon. τ vernachlässigt.

C	D	E	λ
0·212	68·5	323	57·6
0·379	120·7	320	58·1

(*Pt*). Äther. $\tau = 532$.

C	D	E	λ
0·868	29·5	340	54·7
0·1270	44·3	349	53·3
0·1310	46·9	358	51·9

(*Ni*). Acetonitril. $\tau = 10$.

C	D	E	λ
0·1200	35·3	294	63·2
0·1260	37·0	294	63·2
0·1620	46·7	289	64·3

(*Ni*). Nitromethan. $\tau = 38$.

C	D	E	λ
0·1070	35·4	332	56·0
0·1272	42·1	332	56·0
0·1419	46·8	329	56·5
0·1741	56·4	323	57·5

(*Ni*). *o*-Nitrotoluol. τ vernachlässigt.

C	D	E	λ
0·250	86·6	346	53·7
0·256	85·2	333	55·8

(*Ni*). Nitrobenzol. τ vernachlässigt.

C	*D*	*E*	λ
0·180	63·3	352	52·8
0·236	81·7	346	53·7
0·268	94·5	353	52·7

(*Pt*). Äthylacetat. $\tau = 93$.

C	*D*	*E*	λ
0·213	46·7	219	84·9
0·250	54·7	219	85·0
0·267	59·0	221	84·1

(*Pt*). Äthylbenzoat. τ vernachlässigt.

C	*D*	*E*	λ
0·1561	38·1	244	76·2
0·1622	39·6	244	76·2

(*Pt*). Chloroform. $\tau = 199$.

C	*D*	*E*	λ
0·1552	4·82	31·1	598
0·1995	6·14	31·4	593
0·276	8·84	32·1	580

(*Ni*). α-Bromnaphtalin. τ vernachlässigt.

C	*D*	*E*	λ
0·1206	47·7	396	47·0
0·1456	60·0	412	45·1
0·201	84·0	419	44·4

(*Pt*). Hexan. $\tau = 156$.

C	*D*	*E*	λ
0·0886	22·0	248	75·0
0·1661	41·1	248	75·0
0·1702	41·9	247	75·3

(*Ni*). Benzol.

	C	*D*	*E*	λ
(*Pt*)	0·1621	27·8	172	108
	0·1692	28·5	169	110
	0·1901	32·9	173	108
	0·1928	33·1	172	108

Ferner wurde die Löslichkeit des Triäthylamins in zwei Lösungsmitteln nach derselben Methode ermittelt (*Pt*-Elektroden).

Hexan.

C	*D*	*E*	λ
0·300	2·56	8·55	2175
0·269	2·35	8·73	2129
0·238	2·04	8·57	2169

Nitromethan.

C	*D*	*E*	λ
0·300	13·7	45·5	408
0·214	9·76	45·7	407
0·190	8·83	46·5	400

Um die Partialdrucke des Jodäthyls in Gemischen mit Hexan und Nitromethan zu ermitteln (siehe S. 150), war es notwendig, die Dampfdruckkurven dieser Gemische aufzunehmen.

Hierzu schien die Siedemethode in der von Young[1]) angegebenen Form am geeignetsten. Diese Methode gibt gute Resultate, wenn die Dampfdrucke der Komponenten nicht zu verschieden sind, und wenn man nicht zu tief unter dem Siedepunkt bei Atmosphärendruck arbeitet. Bei zu kleinen Drucken lassen sich nämlich beträchtliche Siedeverzüge nicht mehr vermeiden. Als Siedeerleichterer wurden Platintetraeder verwendet.

Ich beabsichtigte zuerst, auch für diese Versuche das Kahlbaumsche „*n*-Hexan aus Petroleum" zu verwenden, mit welchem die Geschwindigkeitsversuche ausgeführt worden waren. Es zeigte sich aber, dass der Dampfdruck dieses Präparats zu stark von dem von Young[2]) für das reine Hexan angegebenen abwich (bei 60° 590 mm statt 566·2 mm).

[1]) Journ. Chem. Soc. 81, 768 (1902).

[2]) Tables annuelles I, 68 (1910).

Der sehr geringe Gehalt an niedern Homologen, der zweifellos die Ursache dieser Abweichung bildet, spielt bei den Geschwindigkeitsversuchen sicher keine Rolle. Für die Aufnahme der Dampfdruckkurve war das Präparat unter diesen Umständen jedoch nicht geeignet, weil die Messungen dann für andere Zwecke nicht verwendbar gewesen wären. Ich ging deshalb zu dem Kahlbaumschen „Hexan aus Propyljodid“ über. Dieses Hexan wurde mit einem Fraktionieraufsatz von Natrium destilliert. 745 mm. 67·85—68·10°.

Das für diese Versuche verwendete Jodäthyl (Kahlbaumsches Präparat) wurde mehrmals mit konzentrierter Schwefelsäure ausgeschüttelt, mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet, durch Schütteln mit Quecksilber entfärbt und destilliert. 754 mm. 71·95 bis 72·05°. Bei den Messungen wurde ein in 1/5 Grade geteiltes Anschützsches Thermometer verwendet, das von der Reichsanstalt geeicht war (die Zahlen sind auf halbe Millimeter abgerundet). Die Messungen ergaben folgende Resultate.

Tabelle 19.

Gemische von Äthyljodid und Hexan.

Mol-% Jodid	Dampfdruck 60°	Dampfdruck 65°
	Erste Versuchsreihe.	
4·74	—	693·5
9·04	598·5	707·5
12·98	606·5	716·0
16·6	613·0	726·0
19·9	623·5	734·5
	Zweite Versuchsreihe.	
94·1	541·5	636·0
88·9	565·0	663·0
84·2	582·0	684·0
80·0	595·0	698·0
76·2	605·5	711·0
72·7	613·5	721·5
69·5	620·0	728·5
66·6	623·5	733·5
64·0	627·5	738·5
61·5	627·5	738·5
59·2	629·5	740·0
57·1	631·5	739·5
	Dritte Versuchsreihe.	
13·39	612·0	720·0
23·6	629·5	741·0
31·7	636·0	747·0
38·2	640·0	749·0
43·6	639·0	750·0
48·1	638·0	749·0
52·0	636·0	746·0
55·3	633·0	742·0
58·2	629·0	739·0
0	567·0	670·0
100	508·0	601·0

Wie Fig. 1 zeigt, liegen alle Werte auf einer glatten Kurve, mit Ausnahme von vier Punkten in der Mitte. Hier liegen wohl Versuchsfehler vor.

Die Dampfdrucke der Gemische von Nitromethan und Jodäthyl

sollten zuerst nach derselben Methode bestimmt werden. Das verwendete Nitromethan war nach der Methode von W. Steinkopf und G. Kirchhoff[1]) dargestellt, durch Schütteln mit Kaliumcarbonat getrocknet und dann destilliert. 755 mm. 100·8—101·0°. Es ergaben sich jedoch bei den Siedeversuchen unüberwindliche Schwierigkeiten. Es gelang nicht, Nitromethan oder nitromethanreiche Gemische bei so geringen Drucken, wie sie den Temperaturen von 60, bzw. 65° entsprechen, durch blosse Anwendung von Platintetraedern zum ruhigen Sieden zu bringen. Ich versuchte es dann mit einem elektrisch geheizten Platindraht. Dieser hob zwar die Siedeverzüge auf, aber er bewirkte bei Gemischen von Nitromethan und Jodäthyl rasche Bräunung. Augenscheinlich tritt zwischen beiden Stoffen eine Reaktion ein, bei der Jod ausgeschieden wird.

Es blieb daher nichts anderes übrig, als sich einer statischen Methode zu bedienen. Ich wählte diejenige von Konowalow[2]). Ihr Hauptnachteil besteht darin, dass man jedes Gemisch einzeln herstellen und den Apparat für jedes Gemisch vollständig entleeren, trocknen und neu füllen muss. Ich habe mich deshalb hier mit einer geringern Anzahl von Punkten begnügt. Im übrigen ist die Methode, wenn man sorgfältig auf ganz luftfreie Füllung achtet, ausserordentlich zuverlässig.

Tabelle 20.

Gemische von Äthyljodid und Nitromethan.

Mol-% Jodid	Dampfdruck	
	60°	65°
49·2	496·5	583·0
24·2	433·0	508·5
73·0	524·5	620·0
87·6	537·5	632·0
8·06	312·0	367·0
37·2	470·5	557·5
16·2	386·0	453·0
62·1	514·5	609·0
92·6	531·5	625·0

Ich habe bei dieser Gelegenheit die Dampfdrucke des Jodäthyls und des Nitromethans für eine Reihe von Temperaturen bestimmt. Für letzteres lagen überhaupt noch keine Messungen über die Abhängigkeit des Dampfdrucks von der Temperatur vor.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3438 (1909).

[2]) Wied. Ann. **14**, 34 (1881).

Tabelle 21.

Dampfdruck des Jodäthyls.

t	p (dynamisch)	p (statisch)
30°	164·5	169·5
40	247·0	251·0
50	365·0	364·0
60	508·5	513·0
65	601·0	607·2
70	705·5	713·9

Tabelle 22.

Dampfdruck des Nitromethans.

t	p (dynamisch)	p (statisch)
25°	—	38·0
30	—	48·0
40	—	76·0
50	—	121·0
60	176·0	179·5
70	262·5	264·5
80	375·0	379·0
85	450·0	—
90	531·5	530·5
95	623·5	—
100	744·5	—

Die nach den beiden Methoden gefundenen Werte differieren um mehrere Millimeter voneinander. Ich glaube, dass die nach der statischen Methode erhaltenen Zahlen zuverlässiger sind. Die auf diesem Wege

Tabelle 23.

Gemische von Äthyljodid und Hexan.

Graphische Zerlegung des Dampfdrucks (65°).

Mol-%	Dampfdruck total	Nitromethan	Äthyljodid
0	221	221	—
5	318	214	104
10	392	206	186
15	443	198	245
20	481	192	290
25	512	184	328
30	534	178	356
35	550	173	377
40	564	168	396
45	574	162	412
50	585	158	427
55	596	153	443
60	604	146	458
65	610	138	472
70	617	129	488
75	623	119	504
80	628	108	520
85	630	92	538
90	628	73	555
95	622	44	578
100	607	0	607

Tabelle 24.

Gemische von Äthyljodid und Nitromethan.

Graphische Zerlegung des Dampfdrucks (65°).

Mol-% Jodid	Dampfdruck total	Hexan	Äthyljodid
0	670	670	—
5	694	638	56
10	711	612	99
15	724	583	141
20	734	557	177
25	741	530	211
30	746	503	243
35	748	473	275
40	749	443	306
45	750	414	336
50	748	384	364
55	745	356	389
60	741	328	413
65	736	300	436
70	726	269	457
75	714	238	476
80	698	205	493
85	680	165	515
90	658	116	542
95	632	62	570
100	607	—	607

für Jodäthyl gefundenen Werte stimmen vollständig mit denen Regnaults[1]) überein. Zawidzki[2]) fand einen viel kleinern Wert, nämlich 354 mm bei 50°. Angesichts der Übereinstimmung zwischen den Werten Regnaults und meinen glaube ich um so eher, diese für die richtigen halten zu sollen, als mein Präparat anscheinend reiner war als das von Zawidzki.

Die graphisch rechnerische Zerlegung der Totaldrucke (siehe S. 150) ergab die in den Tabellen 23 und 24 wiedergegebenen Zahlen.

Diskussion der Resultate.

Die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids.

Über die Abhängigkeit der Löslichkeit eines Stoffes vom Lösungsmittel liegt noch sehr wenig Material vor. Die bisherigen Untersuchungen[3]) beschäftigen sich meist mit der Löslichkeit verschiedener Stoffe in demselben Lösungsmittel, und zwar in erster Linie in Wasser.

Die umfassenden Untersuchungen von Walden[4]) behandeln die Löslichkeit eines Elektrolyten in verschiedenen Lösungsmitteln. An Nichtelektrolyten wurden bisher fast gar keine systematischen Untersuchungen angestellt.

Ich habe deshalb, um das Bild abzurunden, in die Löslichkeitsbestimmungen noch einige Lösungsmittel einbezogen, die für die Geschwindigkeitsmessungen nicht geeignet schienen. Die Resultate sind in Tabelle 25 zusammengestellt. Ich habe bereits in der ersten Mitteilung darauf hingewiesen, dass die Löslichkeit eines flüssigen Stoffes voraussichtlich nicht sehr stark mit dem Lösungsmittel variieren wird, wenn der Stoff bei der betreffenden Temperatur im flüssigen Zustand mit den betrachteten Lösungsmitteln vollkommen mischbar ist. Denn nach den bisherigen Erfahrungen sind bei vollkommen mischbaren Flüssigkeiten die Abweichungen der Partialdruckkurven von der Geraden nie so gross, dass sich Löslichkeiten „verschiedener Grössenordnung" ergeben könnten. Dasselbe gilt natürlich auch dann, wenn der betreffende Stoff bei der betreffenden Temperatur fest ist. Ist er in unterkühlt flüssigem Zustande mit den betrachteten Lösungsmitteln vollkommen mischbar, so

[1]) Landolt-Börnstein.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **35**, 729 (1900).

[3]) Vgl. besonders V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung. (Leipzig, 1907.)

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **55**, 683 (1906); **61**, 633 (1908).

wird auch seine Löslichkeit, ausgedrückt in Molprozenten, nur wenig mit dem Lösungsmittel variieren[1]).

Tabelle 25.

Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids bei 25°.

Lösungsmittel	100 g lösen g	100 g Lösung enthalten g	Mol-%	Mol pro Liter
Methylalkohol	8·87	8·15	1·63	0·39
Äthylalkohol	7·10	6·63	1·87	0·31
Propylalkohol	5·70	5·39	1·96	0·25
Amylalkohol	4·88	4·65	2·45	0·20
Butylalkohol	21·5	17·7	11·9	1·12
Essigsäure	18·1	15·3	5·9	0·97
Aceton	107	51·7	26·6	3·02
Acetophenon	63·1	38·7	30·2	2·54
Paraldehyd	24·9	19·9	16·1	1·23
Äther	23·1	18·8	9·1	0·85
Acetonitril	96·6	49·1	18·8	2·87
Nitromethan	68·8	40·8	19·7	2·87
o-Nitrotoluol	51·1	33·8	29·0	2·40
Nitrobenzol	57·8	36·4	29·3	2·66
Äthylacetat	57·8	36·4	22·9	2·19
Äthylbenzoat	43·3	30·2	24·1	1·98
Äthylnitrat	51·2	33·9	21·4	2·31
Isoamylbromid	12·5	10·4	9·9	0·66
Brombenzol	32·0	24·2	22·6	2·5
Chloroform	47·6	32·3	31·0	2·70
Tetrachlorkohlenstoff	6·05	5·69	5·15	0·52
Benzylchlorid	45·3	31·2	25·0	1·99
α-Bromnaphtalin	31·7	23·4	27·7	2·03
n-Hexan	1·30	1·28	0·65	0·049
Isopentan	0·49	0·49	0·21	0·028
Benzol	69·7	37·4	21·4	2·14

Man kann noch einen Schluss ziehen. Unter der Voraussetzung einer geradlinigen Partialdruckkurve wäre diese Löslichkeit durch den Quotienten aus dem Dampfdruck des Stoffes im festen und unterkühlt flüssigen Zustand bestimmt, bzw. man könnte diesen Quotienten aus der Löslichkeit der festen Form berechnen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen kann man annehmen, dass die oben gemachte Voraussetzung vor allem für Stoffe zutrifft, welche chemisch sehr wenig verschieden sind. Dieser Bedingung würden bei *p*-Nitrobenzylchlorid etwa Nitrobenzol und *o*-Nitrotoluol entsprechen.

---

[1]) Vgl. auch F. Dolezalek, Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910). Dagegen: O. Stern, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 474 (1912).

Tatsächlich ist die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids in Molprozenten in diesen beiden Lösungsmitteln praktisch dieselbe. Die Löslichkeit in den meisten andern Lösungsmitteln ist kleiner; in keinem ist sie wesentlich grösser. Es steht dies mit der Erfahrung im Einklang, dass „positive" Dampfdruckkurven bei Stoffen, die nicht ausgesprochen chemisch aufeinander einwirken, weitaus häufiger sind als „negative"[1]. Man dürfte also annehmen, dass sich der Dampfdruck des festen *p*-Nitrobenzylchlorids zu dem des flüssigen bei 25° etwa wie 29 : 100 verhält.

Auffallend ist die ausserordentlich kleine Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids in den aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Alkoholen. Tatsächlich ist das *p*-Nitrobenzylchlorid auch in flüssigem Zustande selbst bei höherer Temperatur mit diesen Lösungsmitteln, besonders mit den aliphatischen Kohlenwasserstoffen nur sehr wenig mischbar.

Bemerkenswert ist ferner z. B. der grosse Einfluss einzelner Substituenten auf die Löslichkeit. So der enorme Unterschied zwischen Isopentan und Isoamylbromid, die grosse Löslichkeit in Chloroform gegenüber der viel kleinern in Tetrachlorkohlenstoff[2].

Die Löslichkeit des Trimethylamins und Triäthylamins.

Die Löslichkeit des Trimethyamins (vgl. Tabelle 26), entspricht im wesentlichen den in der ersten Mitteilung ausgesprochenen Erwartungen.

Tabelle 26.

Lösungsmittel	E	λ	Lösungsmittel	E	λ
Methylalkohol	26·1	711	Nitromethan	329	56·5
Äthylalkohol	39·5	471	*o*-Nitrotoluol	340	54·7
Propylalkohol	39·4	472	Nitrobenzol	350	53·1
Amylalkohol	48·3	385	Äthylacetat	220	84·5
Benzylalkohol	14·2	1308	Äthylbenzoat	244	76·2
Aceton	243	76·7	Chloroform	31·1	598
Acetophenon	321	57·9	α-Bromnaphtalin	409	47·0
Äther	349	53·3	Hexan	248	75·0
Acetonitril	292	63·7	Benzol	172	109

[1] H. W. Bakhuis Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte II, 1. S. 27. (Braunschweig 1904); ferner I. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung, S. 129. (Leipzig 1906).

[2] Die Abhängigkeit der Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids vom Lösungsmittel scheint mir mit der von F. Dolezalek (loc. cit.) vertretenen Theorie nicht vereinbar. Da Isopentan und Hexan sicher nicht, *p*-Nitrobenzylchlorid wohl nicht stark associiert sind, dürfte nach dieser Theorie die Dampfdruckkurve für Gemische dieser beiden Stoffe nicht stark von der Geraden abweichen. Dann müsste man aber für alle andern Lösungsmittel zum Teil sehr beständige Verbindungen mit dem gelösten Stoff annehmen und käme für diesen auch zu einem ganz unwahr-

Das Amin ist in den Alkoholen viel löslicher als in den hydroxylfreien Lösungsmitteln, und innerhalb der letztern variiert die Löslichkeit nur sehr wenig. Auffallende Sonderstellungen nehmen Benzylalkohol und Chloroform ein.

Die Löslichkeit des Triäthylamins wurde nur in Hexan und Nitromethan bestimmt. (Vgl. S. 139.) Sie beträgt in ersterem 2160, in letzterem 400. Die Verhältnisse liegen also merkwürdigerweise hier umgekehrt wie beim Trimethylamin, und der Unterschied ist auffallend gross.

Die van 't Hoffschen Konstanten.

Um nun die van 't Hoffschen Konstanten zu erhalten, muss man für jedes Lösungsmittel das Produkt $kL\lambda$ bilden. Dass hier L, die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids sich auf die feste Phase, λ, die Löslichkeit des Trimethylamins dagegen auf die Gasphase bezieht, tut nichts zur Sache. Die so erhaltenen Produkte enthalten eben den Dampfdruck des festen *p*-Nitrobenzylchlorids als unbekannten konstanten Faktor.

Tabelle 27.

Lösungsmittel	k	H	k'	H'
Hexan	0·000087	0·00032	1	0·023
Äther	0·000160	0·0074	1·84	0·53
Benzol	0·00151	0·35	17·4	25
Äthylacetat	0·0065	1·21	74	86
Propylalkohol	0·0072	0·82	83	58
Amylalkohol	0·0074	0·57	85	40
Äthylalkohol	0·0094	1·39	108	99
Äthylbenzoat	0·0132	1·99	152	141
α-Bromnaphtalin	0·0143	1·36	164	96
Chloroform	0·0162	2·6	186	185
Methylalkohol	0·0181	5·0	208	355
Benzylalkohol	0·0258	76	297	5400
Aceton	0·043	10·0	494	710
o-Nitrotoluol	0·065	8·5	750	600
Acetophenon	0·077	11·3	890	800
Nitrobenzol	0·092	12·9	1060	920
Acetonitril	0·257	47	2950	3380
Nitromethan	0·81	131	9300	9300

In Tabelle 27 findet man unter k die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten aus den Tabellen 1—18, unter k' dieselben, bezogen auf diejenige des Hexans als Einheit. In der dritten Spalte sind unter H

scheinlichen Wert für das Verhältnis der Dampfdrucke der festen und der unterkühlten flüssigen Form. Übrigens ist die Gerade ja durch die unvollständige Mischbarkeit ausgeschlossen. Vgl. auch D. Konowalow, Ann. d. Phys. [4] **10**, 360 (1903).

die Produkte $kL\lambda$ angeführt. Ausserdem habe ich, um den Überblick zu erleichtern, noch H mit einem Faktor multipliziert, der so gewählt ist, dass das Produkt für Nitromethan denselben Wert erhält wie k'. Die so umgerechneten Werte von H finden sich unter H' in der vierten Spalte.

Eine Betrachtung dieser Zahlen zeigt zunächst auf den ersten Blick, dass von einer Konstanz von H gar nicht die Rede sein kann. Vielmehr ist die Abhängigkeit des H vom Lösungsmittel mit wenigen Ausnahmen (Hexan, Äther, Benzylalkohol) in grossen Zügen dieselbe wie bei k. Mit andern Worten, das Produkt $L\lambda$ hat für die meisten Lösungsmittel ungefähr denselben Wert.

Dieses Verhalten entspricht durchaus den Vermutungen, die ich in der ersten Mitteilung geäussert hatte. Es ist hierdurch aber bewiesen, dass man den grossen Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildungsgeschwindigkeit zunächst dieses Ammoniumsalzes nicht auf die Löslichkeit der reagierenden Stoffe zurückführen kann. Bezieht man aber die oben als Ausnahmen erwähnten Lösungsmittel in die Betrachtung mit ein, so sieht man, dass H nicht nur nicht weniger, sondern weit stärker vom Lösungsmittel abhängt als k. Die Verhältnisse sind 1:400000 und 1:9300!

Allerdings darf man hieraus noch nicht den Schluss ziehen, dass die van't Hoffsche Zerlegung verworfen werden muss.

Es ist ja durchaus nicht notwendig, dass die van't Hoffschen Konstanten unabhängig vom Lösungsmittel sind. Diese Behauptung wäre ja gleichbedeutend mit der, dass das Lösungsmittel keine katalytische Wirksamkeit hat. Die durch die van't Hoffsche Zerlegung gegebene Definition der katalytischen Wirkung einer zweiten Phase entspricht ja durchaus dem bei der heterogenen Katalyse üblichen Sprachgebrauch. Fügt man zu einem homogenen System eine zweite Phase hinzu, dann wird sich zunächst Verteilungsgleichgewicht einstellen. Findet dann unter diesen Umständen der relative Umsatz in der neuen Phase schneller statt als in der ursprünglich vorhandenen, dann wird man eine Beschleunigung der Reaktion wahrnehmen. Dass es sich bei solchen Vorgängen in Wirklichkeit meist um Oberflächenphänomene handelt, tut hier nichts zur Sache. Es unterliegt keinem Zweifel, dass auch Beschleunigungen der eben geschilderten Art sehr häufig vorkommen, dass also in Phasen, die miteinander im Verteilungsgleichgewicht stehen, durchaus nicht immer in gleichen Zeiten gleiche Bruchteile der Anfangskonzentration umgesetzt werden, wie es der Unabhängigkeit der van't Hoffschen Konstanten vom Lösungsmittel entspräche.

Es sei hier nur an die Untersuchung von D. Klein[1]) erinnert, der fand, dass die Reaktion $SO_2 + 2H_2S = 2H_2O + 3S$ durch die Anwesenheit einer geringen Menge mancher organischer Lösungsmittel ausserordentlich beschleunigt wird, während andere sich als wirkungslos erweisen.

Da also die Lösungsmittel als typische heterogene Katalysatoren wirken können, kann man gar nicht erwarten, dass die van't Hoffschen Konstanten unabhängig vom Lösungsmittel sind.

Andererseits aber kann infolgedessen die Tatsache, dass bei einzelnen Reaktionen die van't Hoffschen Konstanten verhältnismässig wenig vom Lösungsmittel abhängen, nicht als ein besonderer Beweis für die Brauchbarkeit der van't Hoffschen Zerlegung angesehen werden.

Die oben bereits erwähnte Untersuchung Dimroths über die Kinetik der Umwandlung des Phenyloxytriazolcarbonsäureesters hat ergeben, dass in diesem Falle die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten wie 1 : 100, die van't Hoffschen dagegen nur wie 1 : 3 variieren. Dimroth spricht die Hoffnung aus, dass dieses Verhalten sich allgemeiner wiederfinden wird, und dass die an sich schon kleine katalytische Wirksamkeit sich, unabhängig von der betreffenden Reaktion, als Stoffkonstante der Lösungsmittel erweisen wird.

Angesichts der durch die vorliegende Arbeit gewonnenen Resultate und der oben angestellten Überlegungen scheint mir diese Erwartung Dimroths nicht berechtigt. Die Bedeutung seiner Untersuchungen, in denen das Problem zum ersten Male in umfassender Weise angegriffen wurde, bleibt natürlich auch bestehen, wenn sich die erwähnte Voraussage des Verfassers nicht erfüllt.

Jedenfalls aber geht aus der Untersuchung Dimroths hervor, dass es Fälle gibt, in denen die katalytische Wirksamkeit des Lösungsmittels sehr gering ist. Ein derartiges Beispiel scheint auch die Reaktion zwischen Chloralhydrat und Menthol, bzw. Borneol[2]) zu sein.

Das Vorhandensein von Reaktionen aber, bei denen das Lösungsmittel so ausgesprochen als Katalysator wirkt, stellt uns nun vor das neue Problem, nach Gesetzmässigkeiten für diese Wirksamkeit zu suchen. Solche werden sich wohl, wenn überhaupt, nur durch systematische Untersuchung verschiedener Reaktionen auffinden lassen.

Im vorliegenden Falle erscheinen noch einige Punkte beachtenswert. Wo die Löslichkeit der reagierenden Stoffe abnorm gross oder klein ist, macht die van't Hoffsche Konstante diese Abweichung mit

[1]) Journ. phys. Chem. **15**, 1 (1911).

[2]) J. Protze, Diss., Berlin 1912.

(Hexan, Benzylalkohol, Äther). Diese Tatsache zeigt wohl am schlagendsten, dass die Reaktionsgeschwindigkeit hier mit der Löslichkeit gar nicht zusammenhängt.

Man kann aber diese Anschauung noch weiter prüfen. Wenn man nämlich die reagierenden Stoffe etwas variiert, dann lässt sich sehen, ob der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit sich stark ändert, und ob der Sinn dieser Änderung den veränderten Löslichkeitsverhältnissen entspricht. Nun liegen eingehende Untersuchungen über die Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin von N. Menschutkin[1]) und P. Walden[2]) vor. Vergleicht man nun die Resultate besonders der Waldenschen Messungen[3]) mit denen der vorliegenden Arbeit, dann sieht man, dass, soweit beide Reaktionen in denselben Lösungsmitteln untersucht wurden, der Einfluss des Lösungsmittels in beiden Fällen nicht nur qualitativ, sondern zum Teil auch quantitativ der gleiche ist.

Dieses Verhalten ist nun besonders überraschend bei jenen Lösungsmitteln, welche in bezug auf die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids eine Sonderstellung einnehmen. Die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids in Hexan ist abnorm klein, in Molprozenten etwa der vierzigste Teil der „normalen“ (s. S. 145). Es ist ja auch, wie bereits erwähnt, das geschmolzene *p*-Nitrobenzylchlorid mit Hexan nur wenig mischbar. Dagegen ist Jodäthyl mit Hexan natürlich vollkommen mischbar, und man wird wohl bei diesen Stoffen keine sehr grossen Abweichungen von der geradlinigen Dampfdruckkurve erwarten. Trotzdem aber ist das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten in Nitromethan und Hexan für die von mir und von Walden untersuchten Reaktionen praktisch dasselbe, 9300, bzw. 9850.

Diese Tatsache schien mir so auffallend und wichtig, dass ich es für unbefriedigend hielt, in bezug auf die Löslichkeit des Jodäthyls und des Triäthylamins in Hexan und Nitromethan auf Schätzungen angewiesen zu sein. Ich habe deshalb zunächst die Löslichkeit des letztern in diesen beiden Lösungsmitteln nach derselben Methode bestimmt, die beim Trimethylamin zur Anwendung gekommen war. Die Messungen (vgl. S. 139) ergaben für die Löslichkeit des Triäthylamins in Hexan den Wert 2160, in Nitromethan 400.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 41 (1890).

[2]) Zeitschr. f. physik. Cemie **61**, 633 (1908); Rivista di Scienza I. 1907.

[3]) Bei den von Menschutkin untersuchten Lösungsmitteln sind die Unterschiede zum Teil grösser. Dies mag aber darauf beruhen, dass Menschutkin seine Messungen bei 100° anstellte, während jene Waldens bei 50° ausgeführt wurden.

Für die Löslichkeit des Jodäthyls bediente ich mich eines Verfahrens, das von E. Bose[1]) angegeben wurde. Bose hat gezeigt, dass man aus den Totaldampfdruckkurven der Gemische zweier Stoffe von nicht zu verschiedenem Dampfdruck die Partialdrucke mittels eines graphisch-rechnerischen Näherungsverfahrens ermitteln kann, dessen Genauigkeit derjenigen der direkten experimentellen Bestimmung nicht nachsteht, sie in günstigen Fällen sogar übertrifft. Das Verfahren beruht darauf, dass die Partialdrucke der beiden Komponenten der Duhem-Margulesschen Gleichung genügen und sich zu dem experimentell ermittelten Totaldruck ergänzen müssen. Sie sind durch diese beiden Bedingungen eindeutig bestimmt.

Die Geschwindigkeitsmessungen Waldens wurden bei 50° ausgeführt. Diese Temperatur schien für die Messung der Löslichkeit des Triäthylamins zu hoch, für die Aufnahme der Dampfdruckkurven aber zu tief, wenigstens soweit die Siedemethode benutzt wurde. Es wurde deshalb die Löslichkeit des Triäthylamins, wie erwähnt, bei 25°, diejenige des Jodäthyls bei 65° ermittelt. Da in dem Ausdruck:

$$\frac{KL\lambda\,(\text{Nitromethan})}{KL\lambda\,(\text{Hexan})},$$

auf den es hier ankommt, nur die Quotienten der einzelnen Grössen vorkommen, kann die Tatsache, dass nicht alle Messungen bei 25° ausgeführt wurden, nur insofern bei einem Vergleich dieses Ausdrucks für die beiden Reaktionen stören, als die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Grössen für Hexan eine etwas andere sein wird als für Nitromethan.

Was zunächst die Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids betrifft, so scheint ihr Temperaturkoeffizient nur sehr wenig vom Lösungsmittel abzuhängen[2]). Die Unsicherheit, die so in das Ergebnis gelangt, kann höchstens 20% betragen. Für den Unterschied zwischen den Temperaturabhängigkeiten der Partialdrucke des Jodäthyls über Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln kommen aber nur die Unterschiede zwischen den an sich schon sehr kleinen[3]) Mischungswärmen in Frage. Man wird also sicher annehmen dürfen, dass der durch Kombination der bei den verschiedenen Temperaturen erhaltenen Grössen gewonnene Ausdruck:

---

[1]) Physik. Zeitschr. 8, 353 (1907).

[2]) Vgl. bes. Hemptinne und Bekaert, Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 236 (1898).

[3]) Vgl. z. B. J. Fletcher und D. Tyrer, Journ. Chem. Soc. 104, 517 (1912). Ferner J. P. Kuenen, loc. cit. S. 182.

$$\frac{KL\lambda\,(\text{Nitromethan})}{KL\lambda\,(\text{Hexan})}$$

wenigstens der Grössenordnung nach für 25° richtig ist.

Aus den oben angeführten Messungen und der nach dem Boseschen Verfahren vorgenommenen Zerlegung ergeben sich die in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen Kurven (vgl. oben S. 142).

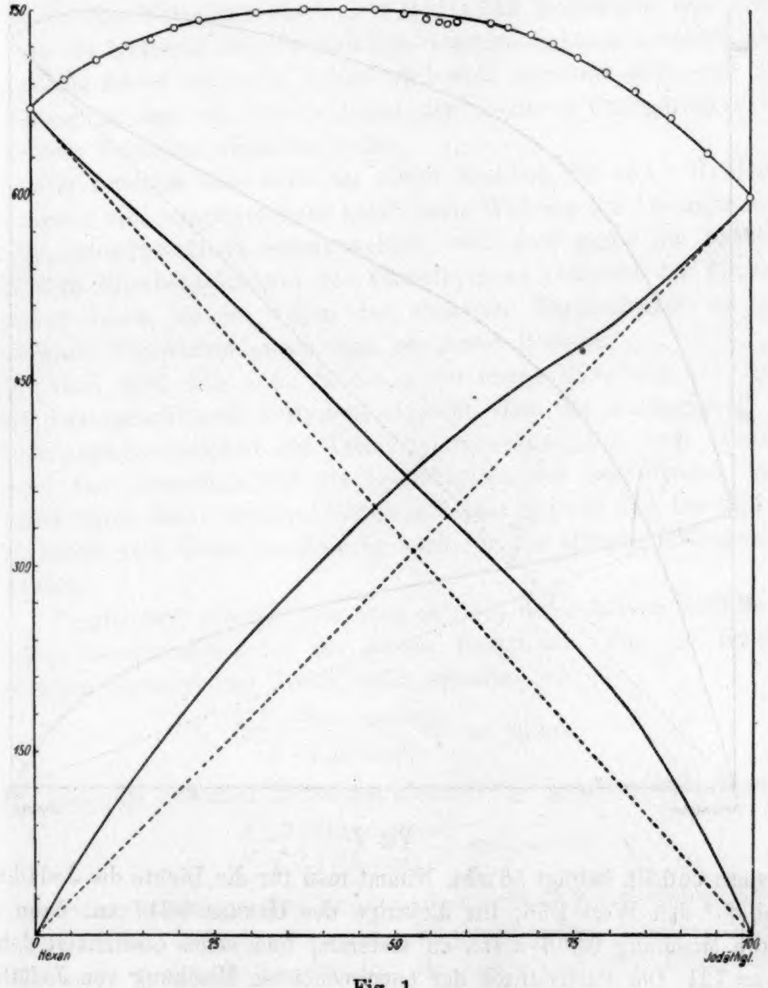


Fig. 1.

In beiden Fällen liegen leichte Dampfdruckmaxima vor. Das kann nicht überraschen, da ja „positive“ Kurven zu erwarten waren (vgl.

oben S. 145)[1]) und die Dampfdrucke der Komponenten wenig verschieden sind.

Der blosse Anblick der Kurven lässt schon erkennen, dass die Löslichkeit des Jodäthyls in den beiden Lösungsmitteln nur wenig verschieden ist. Quantitativ ergibt sich folgendes. Der Partialdruck des Jodäthyls über einer Mischung mit Hexan, welche 5 Molprozente des

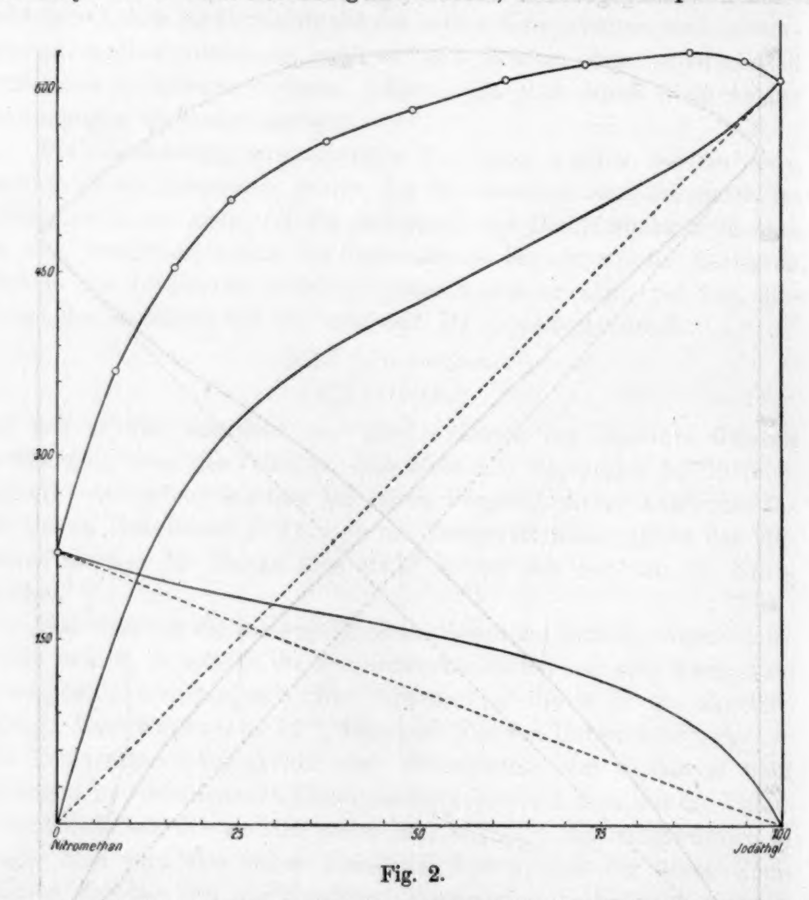


Fig. 2.

erstern enthält, beträgt 56 mm. Nimmt man für die Dichte des Jodäthyls bei 65° den Wert 1·86, für diejenige des Hexans 0·617 an, dann ist diese Mischung 0·366-norm. an ersterem, und seine Löslichkeit daher $L = 121$. Der Partialdruck der entsprechenden Mischung von Jodäthyl und Nitromethan beträgt 104 mm. Die Dichten sind 1·86, bzw. 1·05, die Mischung also 0·841-norm., daher $L = 150$.

[1]) Vgl. auch H. G. Möller, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 449 (1909).

Es ist also für die Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin:

$$\frac{KL\lambda\,(\text{Nitromethan})}{KL\lambda\,(\text{Hexan})} = 9850\,\frac{150.400}{121.2158} = 2300.$$

Wir sehen also zunächst, dass auch für die Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin von einer Konstanz der van 't Hoffschen Konstanten keine Rede sein kann, sondern dass ihre Variation von der Grössenordnung derjenigen der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten ist. Zwar ist das Verhältnis der van 't Hoffschen Konstanten hier etwas kleiner als dasjenige der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten, aber angesichts seiner absoluten Grösse wird wohl niemand darin eine Annäherung an das von Dimroth bei den isomeren Umlagerungen beobachtete Verhalten erblicken wollen.

Die Tatsache, dass auch bei dieser Reaktion die van 't Hoffsche Zerlegung eine ausgesprochene katalytische Wirkung des Lösungsmittels ergibt, muss besonders betont werden, weil sich gegen die Reaktion zwischen Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin vielleicht der Einwand erheben liesse, sie sei wegen der abnormen Eigenschaften der aromatischen Nitroverbindungen kein geeignetes Beispiel.

Auch wird man nun, da die in der ersten Mitteilung auf Grund von Analogieschlüssen vertretene Ansicht, dass die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids vom Lösungsmittel sich keinesfalls auf die Löslichkeiten der reagierenden Stoffe zurückführen lässt, für ein Lösungsmittelpaar geprüft und bestätigt ist, die Richtigkeit dieser Anschauung auch für die übrigen Lösungsmittel zugeben.

Vergleichen wir nun, wie oben erörtert, den relativen Einfluss der beiden Lösungsmittel auf die beiden Reaktionen. Für die Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin erhielten wir:

$$\frac{KL\lambda\,(\text{Nitromethan})}{KL\lambda\,(\text{Hexan})} = 2300,$$

für diejenige zwischen Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin dagegen:

$$\frac{KL\lambda\,(\text{Nitromethan})}{KL\lambda\,(\text{Hexan})} = 400000.$$

Wir gelangen also zu dem Resultat, dass, während der relative Einfluss dieser beiden Lösungsmittel auf die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten praktisch derselbe ist, die van 't Hoffsche Zerlegung bei der einen Reaktion eine 200 mal so grosse relative katalytische Wirksamkeit wie bei der andern ergibt. Nun darf nicht verschwiegen werden, dass die Übereinstimmung in der Beeinflussung der gewöhnlichen

Geschwindigkeitskonstanten für die beiden Reaktionen nicht bei allen Lösungsmittelpaaren so gut ist, wie bei Nitromethan und Hexan. Aber der relative Einfluss ist bei beiden Reaktionen doch stets von gleicher Grössenordnung, im ungünstigsten Falle für die eine viermal so gross als für die andere.

Bei näherer Betrachtung ist das oben gewonnene Ergebnis geeignet, Bedenken gegen die Brauchbarkeit der van 't Hoffschen Zerlegung zu erwecken. Denn ist schon die Tatsache auffallend, dass der durch die Zerlegung definierte katalytische Einfluss der einzelnen Lösungsmittel bei manchen Reaktionen sehr gering, bei andern wieder ausserordentlich gross ist, so erscheint es noch merkwürdiger, dass bei zwei Reaktionen desselben Mechanismus der katalytische Einfluss der Lösungsmittel von verschiedener Grössenordnung ist. Ganz unverständlich bleibt jedenfalls die Tatsache, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die gewöhnliche Geschwindigkeitskonstante durch eine Änderung der reagierenden Stoffe weniger berührt wird, als der katalytische Einfluss.

Immerhin liesse sich vielleicht auch für ein solches Verhalten eine Erklärung finden. Die Unabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Reaktion von der Löslichkeit der reagierenden Stoffe bedeutet vom Standpunkt der van 't Hoffschen Zerlegung, dass die katalytische Wirksamkeit der einzelnen Lösungsmittel der Löslichkeit der reagierenden Stoffe symbat ist. Dieser Schluss würde dann die Annahme einer Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Solvatation nahelegen. Auch in diesem Zusammenhang erscheint das Verhalten derjenigen Lösungsmittel besonders beachtenswert, in denen die Löslichkeit der reagierenden Stoffe abnorm gross oder klein ist, wie z. B. Benzylalkohol und Hexan. Auch deutet ja die Tatsache, dass die Lösungen von Trimethylamin in Benzylalkohol so ausgesprochene Abweichungen vom Henryschen Gesetz zeigen, auf besonders starke Solvatation, während man wohl daraus, dass *p*-Nitrobenzylchlorid und Hexan in flüssigem Zustande nur sehr unvollkommen mischbar sind, auf besonders geringe Solvatation schliessen darf[1]). Doch sind unsere Kenntnisse über die Solvatation noch zu gering, als dass man versuchen könnte, diesem Zusammenhang nachzugehen.

Die Schwierigkeiten, denen die van 't Hoffsche Zerlegung hier begegnet, fielen zwar bei der Zerlegung, auf deren Möglichkeit ich hingewiesen hatte, zum Teil fort. Die Annahme, dass die Löslichkeit des entstehenden Stoffs massgebend ist, liesse es begreiflich erscheinen, dass

[1]) Vgl. z. B. J. P. Kuenen, Theorie der Verdampfung und Verflüssigung von Gemischen, Leipzig 1906. S. 178.

der Einfluss des Lösungsmittels auf die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten bei der Ammoniumsalzbildung durch eine Variation der reagierenden Komponenten nicht stark beeinflusst wird. Denn voraussichtlich wird die Abhängigkeit der Löslichkeit des Salzes vom Lösungsmittel durch Variation der Alkyle nicht stark beeinflusst, wenn sich auch gewiss Ausnahmen finden werden, es sei nur an die auffallende Löslichkeit einzelner Salze in Chloroform und ähnlichen Lösungsmitteln erinnert[1]).

Ein paar Handversuche haben mir auch gezeigt, dass die Beziehung zwischen Löslichkeit und Dielektrizitätskonstante, welche nach Walden[2]) beim Tetraäthylammoniumjodid gilt, bei dem *p*-Nitrobenzyltrimethylammoniumchlorid nicht zutrifft. Dieses Salz ist z. B. in Äthylalkohol weit löslicher als in Nitromethan[3]).

Die von Walden aufgestellte Beziehung zwischen der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel und der Bildungsgeschwindigkeit des Tetraäthylammoniumjodids[4]) ist nur durch die willkürliche Auswahl der Lösungsmittel zustande gekommen. Es hatte ja bereits Menschutkin für diese Reaktion einen solchen Zusammenhang erwogen, aber erkannt, dass das Tatsachenmaterial ihm widerspricht. Walden liess nicht nur die Alkohole unberücksichtigt, die, wie ich bereits in der ersten Mitteilung betonte, sich vor allem der erwähnten Beziehung nicht fügen, sondern auch verschiedene hydroxylfreie Lösungsmittel, wie Benzol und Monobromnaphtalin, die ebenfalls entschiedene Ausnahmen bilden. Zu diesen kommt nun in der vorliegenden Mitteilung noch das Chloroform hinzu, in dem die Reaktion viel schneller verläuft, als die Waldensche Beziehung erwarten liesse.

Ich habe die Beziehung zwischen der Bildungsgeschwindigkeit und der Löslichkeit des Salzes nicht weiter verfolgt, teils, weil das Salz in den meisten hydroxylfreien Lösungsmitteln zu wenig löslich ist, teils weil, wie bereits in der ersten Mitteilung erwähnt[5]), diese Beziehung

---

[1]) Mit dieser abnormen Löslichkeit steht wohl auch die von Hantzsch und von mir beobachtete Tatsache in Zusammenhang, dass solche Ammoniumsalze häufig mit derartigen Lösungsmitteln beständige Verbindungen bilden.

Bei der Abfassung der betreffenden Publikation [Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 719 (1911)] habe ich leider übersehen, dass Hantzsch bereits vor mir solche Verbindungen festgestellt hatte [Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1783 (1911)].

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **61**, 633 (1908).

[3]) Vgl. auch die erste Mitteilung, S. 161.

[4]) Vgl. übrigens auch P. Walden und M. Centnerszwer, Z. f. Elektroch. **15**, 310 (1909). Dagegen H. v. Halban, Habilitationsschrift. Würzburg 1909, S. 6.

[5]) Loc. cit. S. 161.

selbst für die Ammoniumsalzbildung nicht lückenlos gilt. Schliesslich liegen nun Fälle vor, in denen von einer Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Löslichkeit, sei es der reagierenden, sei es der entstehenden Stoffe, keine Rede sein kann. Man kann also bereits mit Sicherheit sagen, dass die Elimination des gleichgewichtsverschiebenden Einflusses des Lösungsmittels allein, gleichültig, ob dabei die Löslichkeit der reagierenden oder der entstehenden Stoffe eingeführt wird, noch nicht die Lösung des Problems, sondern höchstens eine Vorstufe der Lösung bedeutet.

Wie bereits erwähnt, haben H. Freundlich und M. B. Richards[1]) die Kinetik der Umwandlung von ε-Chloramylamin in Piperidinchlorhydrat, welche H. Freundlich und A. Krestovnikoff[2]) bereits in wässeriger Lösung studiert hatten, nun auch in organischen Lösungsmitteln verfolgt und ausserdem die Löslichkeit des Chlorhydrats in den benutzten Lösungsmitteln und die Verteilung des Amins zwischen diesen und Wasser bestimmt.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung zeigen nun vor allem, dass auch bei dieser Reaktion die Geschwindigkeit durchaus nicht der Löslichkeit des verschwindenden Stoffs antibat ist. Die Umwandlung verläuft in Benzol etwa dreissigmal langsamer als in Tetrachloräthan, das Amin ist aber in letzterem etwa viermal so löslich als in ersterem. Auch hier ist also die Variation der van 't Hoffschen Konstanten bedeutend grösser als die der gewöhnlichen. Aber auch zwischen den Verteilungskoeffizienten des Chlorhydrats und der Umwandlungsgeschwindigkeit lässt sich keine Beziehung konstruieren.

Besonders schlagend sind wohl die Ergebnisse der Untersuchung des Zerfalls der Xanthogensäure[3]). Diese Reaktion erfolgt in Äthylalkohol etwa eine Million mal so schnell als in Schwefelkohlenstoff. Die Säure ist flüssig und mit beiden Lösungsmitteln vollkommen mischbar. Es ist also gar nicht denkbar, dass die Säure in Schwefelkohlenstoff eine Million mal löslicher sein könnte als in Alkohol. Ebenso wenig aber kann man daran denken, dass die Löslichkeit der entstehenden Stoffe (Schwefelkohlenstoff und Alkohol) in diesen Lösungsmitteln so verschieden sein könnte[4]). Die Zerfallsgeschwindigkeit der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 681 (1912).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 79 (1911).

[3]) H. v. Halban und A. Kirsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 325 (1913).

[4]) Will man für die Betrachtung die Komplikation vermeiden, dass die Reaktionsprodukte mit den Lösungsmitteln identisch sind, kann man statt Schwefelkohlenstoff und Äthylalkohol etwa Hexan und Methylalkohol vergleichen. Die Verhältnisse sind ganz ähnlich.

Säure in Alkohol wird durch einen Zusatz von 25% Wasser nur wenig erhöht, obwohl die Säure in Wasser praktisch unlöslich ist. Anderseits wird die Löslichkeit des entstehenden Schwefelkohlenstoffs durch den Wasserzusatz natürlich stark herabgesetzt.

Nimmt man aber an, dass die Löslichkeit der Xanthogensäure in Schwefelkohlenstoff und Alkohol von gleicher Grössenordnung ist, dann ergibt sich im Sinne der van 't Hoffschen Zerlegung für den Alkohol eine katalytische Wirksamkeit von einer Grössenordnung, wie sie bei den Reaktionen, deren Kinetik bisher untersucht wurde, keinem Lösungsmittel, besonders aber nicht dem Alkohol zukommt. Mit den Ergebnissen der oben erwähnten Untersuchung von D. Klein[1]) stünde dieses Resultat allerdings im Einklang.

Die nähere Erforschung des Einflusses des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit hat also bisher nicht zu einer Lösung des Problems geführt, es erscheint vielmehr um so verwickelter, je weiter man vordringt.

Der Vollständigkeit halber mag auf, wenn auch schwach ausgeprägte, empirische Regelmässigkeiten hingewiesen werden, die sich allmählich aus dem wachsenden Material ergeben.

In einzelnen Lösungsmitteln scheinen fast alle Reaktionen relativ schnell zu verlaufen. Solche sind z. B. Aceton und Nitrobenzol [Sulfinsalzbildung[2]) und -zerfall[3]), Ammoniumsalzzerfall[4]) und -bildung[5]), Xanthogensäurezerfall[6]) u. a. m.]. Es ist dabei zu beachten, dass diese Reaktionen in bezug auf die übrigen Lösungsmittel ganz verschiedenen „Typen" angehören. So erfolgt der Zerfall der Sulfin- und Ammoniumsalze in den Alkoholen besonders langsam, ihre Bildung und der Zerfall der Xanthogensäure besonders schnell.

Zusammenfassung.

1. Es wurde die Löslichkeit des *p*-Nitrobenzylchlorids in 26 Lösungsmitteln bestimmt.

2. Es wurde die Löslichkeit des Trimethylamins in 18 und diejenige des Triäthylamins in 2 Lösungsmitteln ermittelt.

3. Es wurden die Dampfdruckkurven der Gemische von Äthyljodid

1) Journ. Phys. Chem. **15**, 1 (1911).
2) Carrara, Gazz. chim. it. **24**, II, 522 (1894).
3) H. v. Halban, Habilitationsschr. Würzburg 1909.
4) H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 719 (1911).
5) P. Walden, loc. cit.
6) H. v. Halban und A. Kirsch, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 325 (1913).

und n-Hexan und von Äthyljodid und Nitromethan aufgenommen. Beide Kurven weisen Maxima auf.

Aus den Totaldruckkurven wurden nach der von E. Bose angegebenen Methode die Partialdruckkurven der Komponenten dieser Gemische ermittelt und die Löslichkeit des Äthyljodids in n-Hexan und Nitromethan berechnet.

4. Es wurde die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen p-Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin in 18 Lösungsmitteln gemessen. Der Vorgang verläuft in allen Lösungsmitteln als ungestörte Reaktion zweiter Ordnung. Der Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist im wesentlichen derselbe wie bei der von Menschutkin und von Walden untersuchten Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin.

5. Das Produkt der Löslichkeiten des p-Nitrobenzylchlorids und des Trimethylamins variiert, von wenigen Ausnahmen abgesehen, nur wenig mit dem Lösungsmittel.

Infolgedessen zeigen die durch Multiplikation dieses Produkts mit der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion zwischen diesen beiden Stoffen erhaltenen van 't Hoffschen Konstanten in grossen Zügen dieselbe Variation mit dem Lösungsmittel wie die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten.

Es ist also bei dieser Reaktion nicht möglich, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch die van 't Hoffsche Zerlegung auf einen gleichgewichtsverschiebenden Einfluss zurückzuführen.

Dieses Ergebnis kommt noch schärfer zum Ausdruck, wenn man auch jene Lösungsmittel mit betrachtet, für die das Produkt der Löslichkeiten der reagierenden Stoffe stark abweichende Werte ergibt. Man erhält dann für die Variation der van 't Hoffschen Konstanten einen viel grössern Wert (400000) als für diejenige der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten (9300).

6. Bei der Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin ist zwar für die untersuchten beiden Lösungsmittel die Variation der van 't Hoffschen Konstanten (2300) etwas geringer als diejenige der gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten (9900), doch kann auch hier von einer Elimination des Lösungsmitteleinflusses durch die van 't Hoffsche Zerlegung keine Rede sein.

Es erscheint besonders auffallend, dass der Einfluss des Lösungsmittels auf die gewöhnlichen Geschwindigkeitskonstanten der beiden

Reaktionen etwa der gleiche, der Einfluss auf die van 't Hoffschen Konstanten aber völlig verschieden ist.

7. Eine Diskussion des vorliegenden experimentellen Materials führt zu dem Schlusse, dass es keinesfalls allgemein möglich ist, den Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeit auf einen gleichgewichtsverschiebenden Einfluss zurückzuführen, sondern dass man meist mit einer ausgesprochen katalytischen Wirksamkeit des Lösungsmittels zu rechnen hat und vor der Aufgabe steht, Gesetzmässigkeiten für diese zu suchen.

Würzburg, Chemisches Institut der Universität.
Mai 1913.

Über den Dampfdruck der gesättigten Lösungen. III.

Die Bestimmung des Dampfdrucks der Lösungen von *NaCl* nach der Siedemethode[1]).

Von

Alexander Speranski.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 13.)

Wenn wir den Dampfdruck der gesättigten Lösung p bestimmen und den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels p_0 wissen, können wir die Grösse $RT \ln \frac{p_0}{p}$ berechnen, dieselbe ist gleich der Arbeit, die man anwenden muss, um ein Grammolekül des Lösungsmittels von der es sättigenden Menge des gelösten festen Körpers zu trennen, d. h. wir können die Affinität zwischen den gelösten Körpern und dem Lösungsmittel finden. In meiner letzten Untersuchung[2]) habe ich gezeigt, dass die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ sich in vielen Fällen linear mit der Temperatur ändert. Da ich im Gebiet 20—60° gearbeitet habe, so war es nun interessant, die Grösse p bei höhern Temperaturen zu bestimmen. Für diesen Zweck habe ich die Siedemethode bei variablem Druck gewählt. Vorläufig habe ich mich mit der Bestimmung der Siedepunkte wässeriger Lösungen bei Drucken unter einer Atmosphäre beschränkt.

Um eine gesättigte Lösung zu erhalten, war es notwendig, eine konstante Temperatur ziemlich lange Zeit zu unterhalten. Eine konstante Temperatur wurde in dem von mir erbauten Apparate dadurch erreicht, dass die Lösung siedete unter einem konstanten verminderten Druck; das letztere wurde mittels eines Manostaten erreicht. Die Schwankungen des Druckes innerhalb des Apparates betrugen 1·5 mm, was bei 60° einer Temperaturschwankung von 0·2°, bei 100° — 0·05° entspricht. Also waren die Temperaturschwankungen nicht

[1]) Aus dem Russischen von A. v. Samsonow.

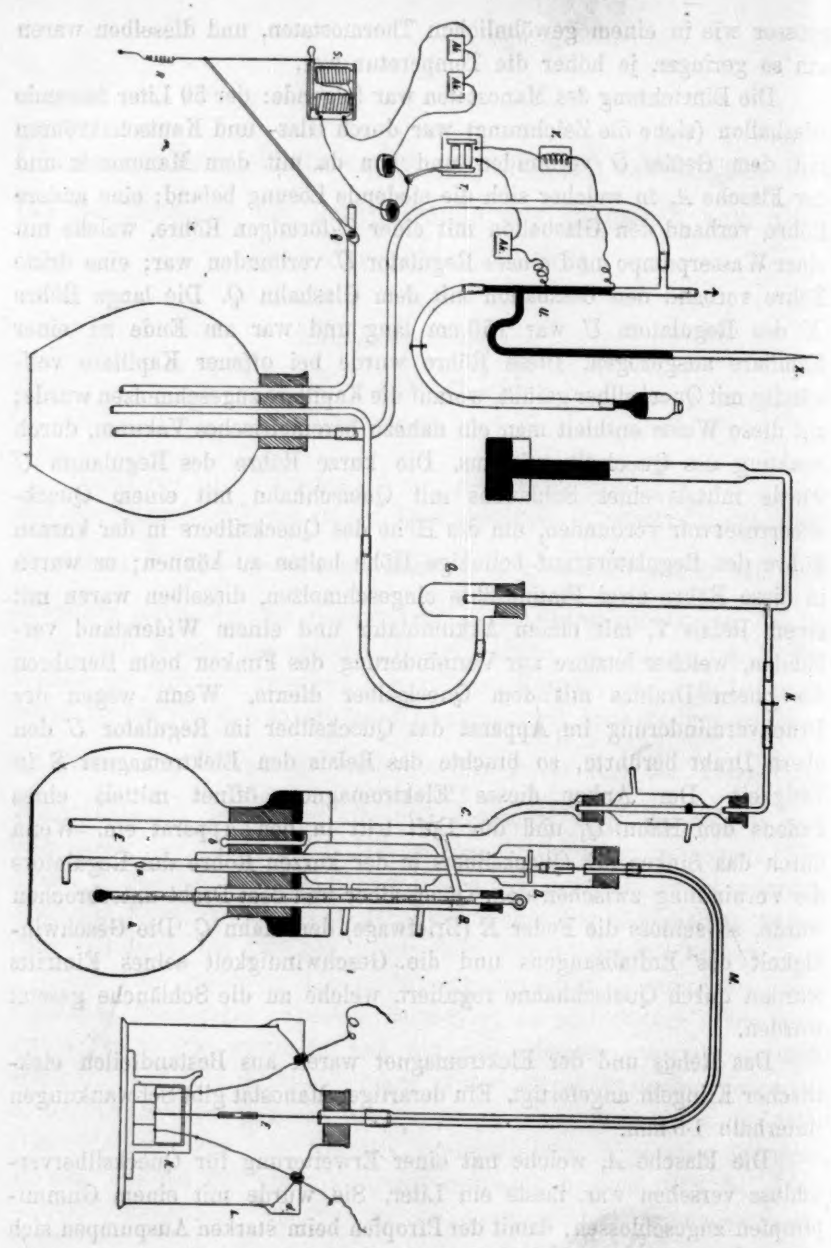
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 86 (1911).

grösser wie in einem gewöhnlichen Thermostaten, und dieselben waren um so geringer, je höher die Temperatur war.

Die Einrichtung des Manostaten war folgende: der 50 Liter fassende Glasballon (siehe die Zeichnung) war durch Glas- und Kautschukröhren mit dem Gefäss *O* verbunden und von da mit dem Manometer und der Flasche *A*, in welcher sich die siedende Lösung befand; eine andere Röhre verband den Glasballon mit einer *T*-förmigen Röhre, welche mit einer Wasserpumpe und einem Regulator *U* verbunden war; eine dritte Röhre verband den Glasballon mit dem Glashahn *Q*. Die lange Röhre *X* des Regulators *U* war 150 cm lang und war am Ende zu einer Kapillare ausgezogen. Diese Röhre wurde bei offener Kapillare vollständig mit Quecksilber gefüllt, worauf die Kapillare zugeschmolzen wurde; auf diese Weise enthielt man ein nahezu barometrisches Vakuum, durch Senkung des Quecksilberniveaus. Die kurze Röhre des Regulators *U* wurde mittels eines Schlauchs mit Quetschhahn mit einem Quecksilberreservoir verbunden, um die Höhe des Quecksilbers in der kurzen Röhre des Regulators auf beliebige Höhe halten zu können; es waren in diese Röhre zwei Platindrähte eingeschmolzen, dieselben waren mit einem Relais *T*, mit einem Akkumulator und einem Widerstand verbunden, welcher letztere zur Verminderung des Funken beim Berühren des obern Drahtes mit dem Quecksilber diente. Wenn wegen der Druckverminderung im Apparat das Quecksilber im Regulator *U* den obern Draht berührte, so brachte das Relais den Elektromagnet *S* in Tätigkeit. Der Anker dieses Elektromagnets öffnet mittels eines Fadens den Hahn *Q*, und die Luft tritt in den Apparat ein. Wenn durch das Sinken des Quecksilbers in der kurzen Röhre des Regulators die Verbindung zwischen dem Quecksilber und dem Draht unterbrochen wurde, so schloss die Feder *R* (Briefwage) den Hahn *Q*. Die Geschwindigkeit des Luftabsaugens und die Geschwindigkeit seines Eintritts wurden durch Quetschhähne reguliert, welche an die Schläuche gesetzt wurden.

Das Relais und der Elektromagnet waren aus Bestandteilen elektrischer Klingeln angefertigt. Ein derartiger Manostat gibt Schwankungen unterhalb 1·5 mm.

Die Flasche *A*, welche mit einer Erweiterung für Quecksilberverschluss versehen war, fasste ein Liter. Sie wurde mit einem Gummipfropfen zugeschlossen; damit der Pfropfen beim starken Auspumpen sich nicht in das Gefäss hineindrückte, wurde durch denselben ein Glasstab mit Verdickung am untern Ende und einem Haken am obern geführt; an diesem Haken wurde ein Aluminiumdraht befestigt, welcher an einem



Stativ angebracht war. Um das Aufschieben des Gefässes A auf den Pfropfen durch den Atmosphärendruck zu verhüten, wurde der Ring des Statives über dem Gefäss befestigt.

Zwei miteinander verbundene Röhren B und C gingen durch den Pfropfen. In der Röhre B, welche zum Ausgang der Dämpfe aus dem Gefässe A diente, befand sich ein Thermometer, dessen Kugel in die siedende Flüssigkeit tauchte. Da das Thermometer von Dämpfen umgeben war, welche sich zum Teil an den Wänden der Röhre B kondensierten, so war es möglich, eine Korrektion für den aus der Flüssigkeit ragenden Teil des Quecksilberfadens einzuführen. Diese Korrektion überstieg nie 0·03° und lag unterhalb des Versuchsfehlers, da die von uns angewandten Thermometer mit einer in Zehntelgrad geteilten Skala versehen sind, und die Hundertstel mit dem Auge geschätzt werden. Um am Thermometer ablesen zu können, war es notwendig: dass die Röhre und das Thermometer rein waren, und sich auf ihnen keine Tropfen bildeten; zu diesem Zwecke wurden sowohl die Röhre, wie das Thermometer mit einer heissen Seifenlösung und dann mit destilliertem Wasser gewaschen. Die Röhre C diente dazu, um das im Kühler kondensierte Wasser in das Gefäss A zurückzubringen, ihr unteres Ende reichte beinahe bis zum Boden.

Um Stösse beim Sieden gesättigter Lösungen zu vermeiden, und um die Sättigung zu beschleunigen, ist das Rühren der Lösung notwendig. Dieses wurde durch den Rührer E erreicht. Der Rührer wurde aus einer gebogenen Glasröhre angefertigt, deren oberes Ende war zugeschmolzen, das untere blieb offen, in der Wand der Röhre wurde ein Loch a gemacht, und zwar in solcher Höhe, dass es sich oberhalb des Flüssigkeitsniveaus befand. Der Rührer ging durch den Kühler D; im obern Teil des Kühlers war der Rührer mittels eines kurzen, dickwandigen Gummischlauches mit einer biegsamen Welle verbunden[1]. Das andere Ende dieser Welle F war ebenfalls durch einen dickwandigen Gummischlauch mit der Achse eines Elektromotors verbunden, welcher sich innerhalb des Exsikkators L befand. Der Exsikkator war seinerseits mit der innern Röhre des Kühlers D verbunden, mittels eines dickwandigen Gummischlauches, durch welchen die biegsame Welle ging. Die Enden des Gummischlauches waren auf Glasröhren aufgezogen, welche durch Gummipfropfen gingen; dieselben schlossen die Öffnungen des Exsikkators und des Kühlers. Der Rührer und der Motor arbeiteten bei dieser Anordnung in dem Raume, welcher vom verdünnten Gase erfüllt war. Der Strom gelangte zum Elektromotor durch Drähte, welche durch kleine in den Deckel des Exsikkators gebohrte Löcher gingen. Um das Eindringen der Luft zu verhüten, waren an allen Verbindungsstellen Quecksilberverschlüsse angebracht; an den Pfropfen wurden diese

[1]) Fritz Köhler, Hauptkatalog D. 1905 N. 1219.

Verschlüsse aus weiten Gummischläuchen, welche Stücke von Gummihandschuhfingern oder von Fahrradluftschläuchen waren, gemacht. Der Verschluss ist am Deckel des Exsikkators in folgender Weise gemacht worden: ein Band nassen Asbestpapiers wurde einige Schichten dick um die Öffnung des Exsikkators gewunden und wurde unten fest mit einer Schnur umbunden; nach dem Austrocknen klebten sich die Schichten des Asbests zusammen, und es bildete sich eine Umrandung, welche man mit Quecksilber füllte.

Beim Rotieren der Welle innerhalb des Schlauches reibt sich der Gummi ab; um das Hineinfallen von Stücken in das Gefäss A zu verhüten, wurde im Kühler D ein Auffänger angebracht, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ersichtlich ist.

Die grösste Schwierigkeit, der man bei der Bestimmung des Siedepunktes begegnet, besteht in der Überhitzung der Lösung. Dieselbe wurde durch folgende Massnahmen beseitigt: 1. dadurch, dass ich eine grosse Menge Granaten, Glasperlen oder Porzellanschrot einführte: auf 500 ccm Lösung nahm ich 250—300 g Granaten oder 200 ccm Glasperlen oder Porzellanschrot; 2. dadurch, dass ich einen Überschuss an gelöstem Stoff nahm, und 3. durch eine besondere Einrichtung des Rührers. Dieser hatte eine Öffnung a, welche sich oberhalb des Flüssigkeitsniveaus befand; der Elektromotor lief mit solcher Geschwindigkeit, dass die Luft durch die Öffnung eingesaugt und durch die Flüssigkeit getrieben wurde. Die oben erwähnten Methoden zur Beseitigung der Überhitzung zeigten sich als ungenügend nur beim Arbeiten mit Na_2SO_4, von allen von mir und Herrn Pawlowitsch untersuchten Salzen; in diesem Falle wurde ein regelmässiges Sieden mittels einer elektrolytischen Gasausscheidung erreicht, der angewandte Strom betrug 0·01—0·02 Ampère und floss zwischen zwei dünnen Platindrähten, welche auf der Zeichnung nicht bezeichnet sind. Auf diese Weise wurde ein regelmässiges Sieden erreicht, selbst wenn die Lösung 4 Stunden lang kochte.

Die Bestimmungen wurden in folgender Weise ausgeführt: es wurde der ungefähr gewünschte Druck erzielt, der Manostat und der Rührer wurden in Tätigkeit gesetzt, und die Lösung wurde auf einem Drahtnetz oder auf einem Sandbade bis zum Sieden erwärmt. Nach einer bestimmten Zeit, welche in hohem Grade von der Temperatur und der angewandten Lösung abhängig war, hörte das Steigen des Quecksilbers im Thermometer auf; die Temperaturschwankungen waren nur gering und rührten von den kleinen regelmässigen Schwankungen des Druckes im Apparat her. Nachdem ich ca. 20 Min. lang nach dem Aufhören der Temperatur-

steigerung wartete, fixierte ich den Druck im Apparat, indem ich mittels der Quetschhähne den Gummischlauch zudrückte, welcher zur Pumpe führte, und auch denjenigen, welcher vom Hahn Q zum Ballon führte; dann las ich die Temperatur ab; darauf wurde mittels eines Kathetometers die Höhe des Quecksilbers in der Röhre und im äussern Gefäss des Manometers bestimmt. Um ein Erzittern des Quecksilbers im Manometer zu vermeiden, wurde das Rühren unterbrochen und der Quetschhahn N geschlossen; dann wurde mittels desselben Kathetometers der Atmosphärendruck an einem Heberbarometer abgelesen, das neben dem Manometer stand. Nach dem Abschluss dieser Messungen wurde die Pumpe wieder in Tätigkeit gesetzt, der Druck änderte sich allmählich, und es stellte sich eine andere Temperatur ein beim ununterbrochenen Sieden.

Um die Gültigkeit der Methode zu prüfen, machte ich erst Bestimmungen des Siedepunktes des reinen Wassers. Ich fand bei 399·04 mm Druck den Siedepunkt 82·9°; nach den Landoltschen Tabellen sollte derselbe 82·88° betragen.

Ich habe Lösungen von $NaCl$ untersucht. Bei meinen Untersuchungen mittels des Tensimeters zwischen den Temperaturen 23·88° und 47·32°[1]) habe ich gefunden, dass die Formel: $p = K\left(\frac{T-l}{T}\right)^{50}$, wo $l = 78{\cdot}116$ und $\log K = 7{\cdot}85418$, gilt. Letztes Jahr erschien die Arbeit von Berkeley und Appleby[2]) über die Siedepunkte gesättigter Lösungen. Sie geben an für $NaCl$ bei 760 mm den Siedepunkt 108·688° und schätzen den maximalen Fehler ihrer Bestimmungen auf 0·005°. Als ich den Siedepunkt bei 760 mm nach der von mir gegebenen Formel ausrechnete, erhielt ich 108·62°. Das weist darauf hin, dass die mit von mir gegebenen Konstanten versehene Bertrandsche Formel die Möglichkeit gibt, die Dampfdrucke von $NaCl$-Lösungen bis zum Siedepunkte unter Atmosphärendruck auszurechnen, mit einer bei meinen Versuchen erreichten Genauigkeit, und das gibt uns die Möglichkeit, die Genauigkeit der auszuarbeitenden Methode zu prüfen. Es sei darauf hingewiesen, dass die von van 't Hoff[3]) für $NaCl$ gegebenen Formeln einen Siedepunkt angeben, welcher von 108·688° um einige Grade differiert.

Um genauere Grössen zu erhalten, rechnete ich nach der von Berkeley angegebenen und von mir gefundenen Temperatur 27·48°

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 519 (1910).
[2]) Proc. of. Roy. Soc. of. London Ser. A. **85**, 477 (1911).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **45**, 288 (1903).

bei 20·72 mm die Konstante l und $\log K$; ich erhielt $l = 78{\cdot}0836$ und $\log K = 7{\cdot}851\,14$.

In der Tabelle 1 sind gestellt unter p die von mir beobachteten Drucke, unter p_1 die nach der Formel ausgerechneten. Um zu zeigen, in welchen Grenzen die Temperatur und der Druck während des Versuches schwankten, führe ich die Beobachtungen 4 und 5, 7 und 8 an; bei den Versuchen 4 und 7 wurden die Ablesungen eine Stunde nach dem Beginn des Siedens ausgeführt; bei den Versuchen 5 und 8 noch eine Stunde nach der ersten Ablesung.

Tabelle 1.

Nr.	t	p	p_1	Δ
1.	95·03	468·17	471·45	— 3·28
2.	88·73	373·03	372·8	+ 0·23
3.	85·24	325·2	325·6	— 0·4
4.	83·53	304·24	304·8	— 0·5
5.	83·59	304·76	305·37	— 0·68
6.	80·18	265·36	266·7	— 1·3
7.	79·58	260·04	260·3	— 0·26
8.	79·47	259·48	259·1	+ 0·37
9.	74·77	211·53	213·8	— 2·3
10.	68·98	165·52	167·0	— 1·5
11.	65·65	142·75	144·43	— 1·6
12.	61·76	120·04	121·4	— 1·4
13.	53·87	83·08	83·99	— 0·9
14.	47·4	59·58	60·99	— 1·41

Wenn man in Betracht zieht, dass die hundertstel Teile des Grades mit dem Auge abgelesen wurden, und dass bei hohen Temperaturen ein Unterschied von 0·01° ganzen Millimetern entspricht, muss man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Grössen gut nennen. Die nämlichen Resultate sind auch von Herrn Pawlowitsch erzielt worden, welcher mit meinem Apparate die Siedepunkte der Lösungen von $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, Na_2SO_4, $KClO_3$ und KNO_3 bestimmte. Man darf nicht unbeachtet lassen, dass die für $NaCl$ gefundenen Grössen im allgemeinen kleiner als die ausgerechneten sind, was vielleicht durch einen einseitigen Fehler der Methode bedingt ist, und zwar wahrscheinlich durch Überhitzung des Thermometers.

Um aufzuklären, wie sich die Arbeit der Ausscheidung eines g-Mols Wasser von dem es sättigenden Quantum Salz mit der Temperatur ändert, habe ich die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ ausgerechnet. Wie man

aus der Tabelle 2 sieht, ändert sich diese Grösse nicht linear; die Grösse Δ entspricht einer Temperaturerhöhung um 10°, sie wächst erst, um dann abzunehmen.

Tabelle 2.

t	$\ln\frac{p_0}{p}$	$T\ln\frac{p_0}{p}$	Δ
30	0·27372	82·935	
			3·862
40	0·27731	86·797	
			4·292
50	0·28201	91·089	
			4·577
60	0·28728	95·666	
			4·470
70	0·29194	100·136	
			4·191
80	0·29554	104·327	
			3·947
90	0·29827	108·274	
			3·757
100	0·30035	112·031	
			3·735
110	0·30226	115·766	

A. Woitaschewsky[1]) hat gezeigt, dass, wenn die Bertrandsche Formel: $p = K\left(\frac{T-l}{T}\right)^{50}$ für die Lösung und für das reine Lösungsmittel anwendbar ist, die integrale Lösungswärme q der Auflösung in einem g-Mol Lösungsmittel gleich ist:

$$q = 50\,(l_0 - l)\,\frac{T^2}{(T-l_0)(T-l)}\,R,$$

wo l_0 die Konstante der Bertrandschen Formel für das Lösungsmittel und q für die Lösung ist.

Die Ausrechnung der Grösse q auf diesem Wege kann nur in dem Fall genaue Resultate geben, dass die Grössen l_0 und l genau bestimmt sind. Ich habe die Grösse q_1 für eine $NaCl$-Lösung bei 40° nach den von Winkelmann für die Lösungswärme bei verschiedenen Konzentrationen und für spezifische Wärme der Lösungen gegebene Formeln[2]) ausgerechnet und gefunden $q = 48{\cdot}4$. Wenn ich $l_0 = 78{\cdot}3$ annahm, wie es Bertrand angibt, und q ausrechnete, erhielt ich $q = 38{\cdot}1$. Wenn ich, nach den Landoltschen Zahlen für den Dampfdruck des Wassers bei 100° und 30°, l_0 ausrechnete, erhielt ich $l_0 = 78{\cdot}5615$; indem ich mittels dieser Zahl q ausrechnete, erhielt ich 84·4.

Zum Schluss möchte ich darauf hinweisen, dass, wenn man nach der Raoultschen Formel: $\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N+n}$ das Molekulargewicht des

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 110 (1911).

[2]) Pogg. Ann. **149**, 1 (1873).

gelösten *NaCl* ausrechnet, es sich beinahe konstant im Temperaturbereich 30°—100° ergibt, und zwar im Mittel gleich 20·4.

Wenn man die Grösse $i = \frac{58{\cdot}5}{20{\cdot}4}$ ausrechnet, so erhält man 2·87. Da die Grösse *i* nach der Theorie der elektrolytischen Dissociation nicht grösser als 2 sein kann, so ist man gezwungen, eine Hydratbildung anzunehmen, um diese Erscheinung zu erklären. Ähnliche Erscheinungen sind auch an andern Salzen zu beobachten.

Kiew. Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.

Die Bestimmung des Dampfdrucks der gesättigten wässerigen Lösungen nach der Siedemethode.

Von

P. Pawlowitsch[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 11. 4. 13.)

Es war der Zweck meiner Arbeit, zu untersuchen: erstens, wie ändert sich mit der Temperatur die Grösse $RT \ln \frac{p_0}{p}$, wo p_0 der Dampfdruck des reinen Wassers ist, p der Dampfdruck der gesättigten Lösung; diese Grösse ist gleich der Arbeit, die man anwenden muss, um ein g-Mol Wasser von dem sie sättigenden Salze zu trennen; zweitens die Frage aufzuklären, ob man auf die Dampfdrucke gesättigter Lösungen bei Temperaturen höher als 50° die Formeln von Bertrand und Dupré-Hertz anwenden kann, welche für reine Lösungsmittel gelten; drittens die integrale Lösungswärme nach der Grösse $\frac{dp}{dT}$ auszurechnen, und sie mit den in der Literatur angegebenen Daten zu vergleichen; viertens zu prüfen, ob wir in unserem Falle die von A. Speranski gegebene Formel anwenden können: $\log p = a \log C + b$, wo C die Konzentration ist, ausgedrückt in Gramm auf 100 g Lösungsmittel. Die Bestimmungen sind nach der von A. Speranski gegebenen Methode ausgeführt worden, mittels des von ihm aufgebauten Apparats (vgl. den vorhergehenden Artikel). Die Substanzen waren von Merck (pro analysi).

$CuSO_4 . 5H_2O$.

Die von Cohen[2]) gegebene Löslichkeitskurve dieses Salzes hat einen Inflexionspunkt bei 56°. A. Speranski[3]) hat den Dampfdruck der Lösung bei 56° ausgerechnet nach dem von Jänecke gegebenen Dampfdruck der gesättigten Lösung und dem kryohydratischen Punkt

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von A. v. Samsonow.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 31, 174 (1899).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 78, 101 (1911).

mittels der Bertrandschen Formel, und hat dann, nach dieser Grösse und dem von den Landoltschen Tabellen angegebenen Siedepunkt der gesättigten Lösung, die Konstanten der Bertrandschen Formel:

$$p = K\left(\frac{T-l}{T}\right)^{50}$$

für Temperaturen höher als 56° ausgerechnet. Er erhielt $l = 75{\cdot}391$, $\lg K = 7{\cdot}72261$. Es war interessant, zu prüfen, wie weit die beobachteten und die ausgerechneten Werte übereinstimmen. In der Tabelle 1 sind die beobachteten Grössen bezeichnet mit p, die ausgerechneten mit p_2, die Differenz beider mit Δ_2. Wenn man darauf achtet, dass der Übergangspunkt 56° mit nur geringer Genauigkeit bestimmt wurde, so muss man die Übereinstimmung als genügend bezeichnen. Viel mehr nähern sich den beobachteten die nach der Bertrandschen Formel mit dem Exponenten $n = 35$ ausgerechneten Zahlen, $l = 98{\cdot}62$, $\log K = 7{\cdot}48987$; sie stehen unter p_1.

Die Tabelle 2 zeigt, dass die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ sich ungefähr linear mit der Temperatur ändert.

Tabelle 1.

t	p	p_1	Δ_1	p_2	Δ_2
57·81	127·83	128·52	— 0·69	127·7	+ 0·13
60·84	147·08	—	—	146·1	+ 0·98
64·33	170·32	171·09	— 0·77	169·7	+ 0·62
70·49	220·50	221·6	— 1·10	219·6	+ 0·90
74·13	257·93	257·02	+ 0·91	254·5	+ 3·43
75·36	271·43	269·76	+ 1·67	267·06	+ 4·37
76·14	279·06	278·14	+ 0·92	275·5	+ 3·56
81·92	347·49	347·99	— 0·5	344·9	+ 2·59
85·15	392·43	392·71	— 0·28	389·15	+ 3·28
90·72	480·36	481·52	— 1·16	477·7	+ 2·66
99·67	655·23	657·24	— 2·01	652·5	+ 2·73
103·62	749·5	—	—	745·8	+ 3·70

Tabelle 2.

t	$\ln \frac{p_0}{p}$	$T \ln \frac{p_0}{p}$	Δ
60	0·050957	16·97	
			8·31
70	0·073707	25·28	
			7·83
80	0·093784	33·11	
			8·62
90	0·114945	41·73	
			8·55
100	0·134794	50·28	

In der Tabelle 3 sind die nach der Formel $\log p = a \log C + b$ ausgerechneten Konzentrationen C angegeben, wo:

$$a = 3{\cdot}76427, \quad b = -3{\cdot}29871.$$

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den ausgerechneten (C_1) und beobachteten Werten (C) sehr gut.

Tabelle 3.

t	p	C	C_1
60	141·8	28·05	—
70	217·18	31·36	31·41
80	323·65	34·85	34·92
90	468·89	38·54	—
100	664·16	42·36	42·28

Na_2SO_4.

Die Untersuchung der Lösungen dieses Salzes war aus dem Grunde interessant, weil die Löslichkeit desselben mit Erhöhung der Temperatur sinkt. Die Bertrandsche Formel mit $n = 50$, $l = 79{\cdot}14$ und $\log K = 8{\cdot}01431$ lässt sich sehr gut anwenden, wie aus der Tabelle 4 ersichtlich ist. Zur Ausrechnung von l und $\log K$ dienten die Werte von p, welche bei 55·64° von mir und bei 182·89° von Berkeley und Appleby[1]) bestimmt wurden. Da die Auflösung von Na_2SO_4 exotherm ist, so sinken mit der Erhöhung der Temperatur die Grössen $\frac{p_0}{p}$ und also auch $\ln \frac{p_0}{p}$, was auch beobachtet wurde (Tabelle 5).

Die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ sinkt auch mit Erhöhung der Temperatur Die Änderung dieser Grösse ist sehr gering, und es lässt sich nicht be-

Tabelle 4.

t	p	p_1	Δ
55·64	106·69	—	
59·96	131·94	132·08	— 0·14
65·36	169·09	169·17	— 0·08
69·93	207·45	207·16	+ 0·29
76·08	269·45	269·66	— 0·21
80·66	326·78	326·07	+ 0·71
85·35	393·63	394·28	— 0·65
90·00	471·84	472·4	— 0·56
95·56	583·10	582·5	+ 0·6
98·95	659·4	659·65	— 0·25
102·43	748·54	747·84	+ 0·7
102·89	760	—	

[1]) Proc. Roy. Soc. London Serie A, 85, 489—505 (1911).

stimmen, ob dieselbe linear erfolgt. Die Formel: $\log p = a \log C + b$, wo $a = -32{\cdot}772$, $b = 51{\cdot}14931$, lässt sich sehr gut anwenden (Tabelle 6).

Tabelle 5.

t	p	$\ln \frac{p_0}{p}$	$T \ln \frac{p_0}{p}$	Δ
50	81·53	0·122664	39·62	
60	132·38	0·119678	39·85	+ 0·23
70	208·12	0·116308	39·89	+ 0·04
80	317·91	0·111930	39·42	— 0·47
90	472·4	0·107475	39·01	— 0·41
100	685·19	0·103622	38·65	— 0·36

Tabelle 6.

t	p	C	C_1
50	81·53	31·8	—
60	132·38	31·2	31·3
80	317·91	30·4	30·5
100	685·19	29·8	—

$KClO_3$.

Die Bertrandsche Formel mit dem Exponenten $n = 50$ ist für dieses Salz nicht anzuwenden, wohl aber diejenige mit den Werten $n = 25$, $l = 124{\cdot}62$, $\log K = 7{\cdot}23882$, welche eine gute Übereinstimmung mit der Beobachtung liefert (p_1 der Tabelle 7). Noch besser

Tabelle 7.

t	p	p_1	Δ_1	p_2	Δ_2
40[1])	53·22	—	—	—	—
45[1])	68·79	68·86	— 0·07	68·92	— 0·13
53·3[1])	103·75	103·28	+ 0·47	103·53	+ 0·22
56·67	120·23	120·78	— 0·55	121·15	— 0·92
61·55	151·04	150·84	+ 0·2	150·94	+ 0·1
64·76	172·55	173·66	— 1·11	173·8	— 1·25
69·88	215·25	215·87	— 0·62	216·06	— 0·81
74·73	262·67	263·5	— 0·83	263·52	— 0·85
80·21	328·03	327·8	+ 0·23	327·02	+ 1·01
82·07	353·02	351·97	+ 1·05	351·22	+ 1·8
85·76	405·62	403·93	+ 1·69	403·48	+ 2·14
89·8	468·9	467·95	+ 0·95	467·27	+ 1·63
90·55	482·71	480·85	+ 1·86	480·37	+ 2·34
94·72	557·69	556·93	+ 0·76	556·64	+ 1·05
99·43	654·84	655·54	— 0·70	653·99	+ 0·85
103·57	751·57	751·62	— 0·05	751·32	+ 0·25
103·8	756·66	—	—	—	—

[1]) Nach den Daten von A. Speranski, loc. cit. 88.

ist die Übereinstimmung bei der Anwendung der Dupré-Hertzschen Formel:

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T},$$

wo $k = 33$, $m = 8{\cdot}23199$, $n = 3358{\cdot}78$ (p_2 derselben Tabelle).

Dem Umstande, dass sich die Bertrandsche Formel mit einem Exponenten kleiner als 50 besser anwenden lässt, kann man folgende Erklärung geben: Bertrand[1]) ging bei der Ableitung seiner Formel von der Gleichung $\frac{pv}{Q} = aT + b$ aus; unter Benutzung von $pv = RT$ erhalten wir: $Q = \frac{RT}{aT + b}$; nehmen wir an, das für gesättigte Lösungen die Formel $Q - q = \frac{RT}{a_1 T + b_1}$ anwendbar ist, wo q die integrale Lösungswärme darstellt. Wenn wir annehmen, dass q sich bei Salzen stark ändert, deren Löslichkeit sich, wie bei $KClO_3$, KNO_3, stark mit der Temperatur ändert, so müssen wir einsehen, dass die Grösse $Q - q$ sich mit der Temperatur mehr ändern wird, als der Wert von Q für reines Wasser, wegen der starken Veränderlichkeit von q. Die stärkere Veränderlichkeit ist möglich, wenn b_1 grösser als b ist. Und da Bertrand bei der ursprünglichen Ableitung der Formel angenommen hat, dass $n = \frac{1}{b}$ ist, so könnte man erwarten, dass, wenn für Wasser eine Formel mit $n = 50$ passt, für eine Lösung von $KClO_3$ eine Formel mit einem Exponenten kleiner als 50 passen wird.

Die Formel von Dupré-Hertz basiert auf der Annahme, dass die Verdampfungswärme sich nach der Gleichung $Q = a - bT$ ändert. Wenn wir annehmen, dass bei gesättigten Lösungen $Q - q = a_1 - b_1 T$ ist, das heisst, wenn wir annehmen, dass sowohl $Q - q$, wie q sich linear mit der Temperatur ändern, also schneller, als man es nach der Bertrandschen Formel erwarten könnte, so kann man erwarten, dass die Formel von Dupré-Hertz sich den Versuchen besser anpassen würde, als sogar eine Bertrandsche Formel mit erniedrigten Exponenten, und zwar bei Salzen, deren Löslichkeit mit der Temperatur stark wächst; das bestätigt sich bei Lösungen von $KClO_3$ und zum Teil von KNO_3. Die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ wächst schnell mit der Temperatur bei $KClO_3$ (Tabelle 8). Eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht vorhanden. Die Formel $\lg p = a \lg C + b$ ist nicht anwendbar.

---

[1]) Thermodynamique, S. 166.

Tabelle 8.

t	$\ln \frac{p_0}{p}$	$T \ln \frac{p_0}{p}$	Δ
40	0·032352	10·13	
			3·43
50	0·041989	13·56	
			5·22
60	0·056382	18·78	
			6·50
70	0·073697	25·28	
			7·02
80	0·091494	32·30	
			7·96
90	0·11091	40·26	
			8·47
100	0·130648	48·73	

KNO_3.

Herr Tomaschewitsch hat auf meine Bitte ein System von drei Gleichungen des Typus $p = K\left(\frac{T-l}{T}\right)^n$ aufgelöst und die Werte K, l und n ausgerechnet für gesättigte KNO_3-Lösungen; die Grössen von p sind für 53·05° aus den Versuchen von A. Speranski entnommen, für 85·98° aus den meinigen und für 115·55° aus denjenigen von Berkeley und Appleby. Er erhielt $n = 10$, $l = 194{\cdot}17$ und $\log K = 5{\cdot}88856$. Ich habe ausgerechnet die Konstanten für die Formel von Dupré-Hertz aus den Daten von A. Speranski für 33·96° und 47·2° und von Berkeley für 115·55° und gefunden $k = 52{\cdot}30674$, $n = 4174{\cdot}82$, $m = 14{\cdot}938$. Wie man aus der Tabelle 9 sehen kann, sind die Dampfdrucke, welche nach der Formel von Dupré-Hertz ausgerechnet sind (p_1 der Tabelle), und auch diejenigen, die sich aus der

Tabelle 9.

t	p	p_1	Δ	p_2	Δ_2
33·96 [1])	35·81	—	—	—	—
50·4 [1])	80·54	80·99	— 0·45	80·31	+ 0·23
55·3 [1])	100·03	100·4	— 0·37	100·27	— 0·24
55·93	102·4	103·3	— 0·9	103·08	— 0·68
60·76	125·83	127	— 1·17	126·7	— 0·87
65·10	150·52	151	— 0·48	151·2	— 0·68
70·48	184·36	186·7	— 2·34	186·4	— 2·04
75·70	225·01	226	— 0·99	226·03	— 1·02
81·27	273·99	276·2	— 2·21	274·9	— 0·91
85·98	321·93	322·6	— 0·67	—	—
90·33	371·81	372·1	— 0·29	370·3	+ 1·51
99·52	494·05	491·8	+ 2·25	489·51	+ 4·54
104·59	571·37	569·7	+ 1·67	566·06	+ 5·31
115·55 [2])	760	—	—	—	—

[1]) Nach den Versuchen von Speranski, loc. cit.

[2]) Nach Berkeley, loc. cit.

Bertrandschen Formel ergeben (p_2 der Tabelle), sehr naheliegend denjenigen der Erfahrung; wir erhalten aber bei der Anwendung beider Formeln einen Gang, die Differenzen $\Delta_1 = p - p_1$ und $\Delta_2 = p - p_2$ sind im obern Teil der Tabelle negativ, im untern positiv.

Die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ (Tabelle 10) wächst schnell mit der Temperatur.

Tabelle 10.

t	$\ln \frac{p_0}{p^0}$	$T \ln \frac{p_0}{p^0}$	Δ
40°	0·114783	35·93	
50	0·150634	48·65	12·72
60	0·194029	64·61	15·96
70	0·243455	83·50	18·89
80	0·297812	105·13	21·62
90	0·357056	129·61	24·48
100	0·420963	157·02	27·41
110	0·490393	187·82	30·80
120	0·563616	221·50	33·68

Nach der Formel von Dupré-Hertz kann man q ausrechnen, die integrale Lösungswärme, bezogen auf ein g-Mol Wasser. Die Formel von Dupré-Hertz wird aus den Gleichungen ausgerechnet[1]):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \text{ und } Q = a - bT.$$

Aus diesen Gleichungen erhält man:

$$a - bT = \frac{d \ln p \,.\, RT^2}{dT},$$

daraus:

$$d \ln p = \frac{a\,dT}{RT^2} - \frac{b\,dT}{RT}.$$

Durch Integration erhalten wir:

$$\log p = k - m \log T - \frac{n}{T},$$

wo:

$$m = \frac{b}{R},\ n = \frac{a\,.\,0{\cdot}4343}{R}.$$

Wenn wir aus den beobachteten Grössen p die m und n bestimmen, können wir aus der Formel $Q = a - bT$ die Grösse Q, d. h. die Verdampfungswärme des reinen Lösungsmittels, ausrechnen. Wenn wir annehmen, dass die Formel $Q - q = a_1 - b_1 T$ auch für gesättigte Lösungen gilt, so erhalten wir $m_1 = \frac{b_1}{R}$ und $n_1 = \frac{a\,.\,0{\cdot}4343}{R}$; daraus:

[1]) Chwolson. Lehrbuch der Physik. Bd. 3.

$$q = R(m_1 - m)\,T - \frac{R(n_1 - n)}{0{\cdot}4343},$$

wo n und m für das reine Lösungsmittel gelten, m_1 und n_1 — für die gesättigte Lösung. Für Wasser habe ich nach den Landoltschen Tabellen ausgerechnet:

$$m = 2900{\cdot}33, \quad n = 4{\cdot}5883 \quad \text{und} \quad k = 22{\cdot}45678.$$

Wenn wir für die $KClO_3$-Lösungen die Werte von q nach den Konstanten der Dupré-Hertzschen Formel ausrechnen, so erhalten wir Zahlen, welche in der Tabelle 11 unter I stehen. Wenn wir dieselbe Grösse nach der von Woitaschewsky[1]) gegebenen Formel $q = \frac{n_0 \lambda_0}{T(T - \lambda_0)} - \frac{n\lambda}{T(T - \lambda)}$ ausrechnen, wo n_0 und λ_0 die Konstanten der Bertrandschen Formel bedeuten und heissen für Wasser $n_0 = 50$, $l_0 = 78{\cdot}5442$, n und λ aber für $KClO_3$-Lösungen gelten und heissen $n = 25$, $l = 124{\cdot}62$, so erhalten wir Zahlen (Tabelle 11, II), welche den ausgerechneten nach Dupré-Hertz genügend nahe sind. Sowohl diejenigen als die andern unterscheiden sich sehr von den von A. Speranski[2]), auf Grund der von Bindel gegebenen Werte der Lösungswärme und der spezifischen Wärmekapazität ausgerechneten Zahlen (Tabelle 11, III). Der Unterschied ist, wie ich denke, dadurch bedingt, dass man, bei der Ausrechnung auf Grund der Bindelschen Werte, extrapolieren sollte, ausserdem verdienen die Angaben über die Löslichkeit von $KClO_3$ bei Temperaturen höher als 60°, die man in der Literatur findet, wenig Vertrauen. Von den Zahlen unter I und II sind auch die Zahlen, die man bekommt, wenn man $Q - q$ nach der Formel von Dupré-Hertz (IV. Kolonne) oder Bertrand (Kolonne V) Q aber nach Winkelmann ausrechnet, sehr verschieden. Die so erhaltenen Werte nähern sich mehr denjenigen, welche nach Bindel ausgerechnet wurden. Ich denke aber, dass die Zahlen der I. und II. Kolonne richtiger sind, weil die Fehler, die jeder Methode eigentümlich sind, sich nicht gegen-

Tabelle 11.

t	I	II	III	IV	V
60	312	278	158	171	200
70	386	357	173	206	239
80	457	427	182	229	254
90	530	491	185	241	249
100	602	549	180	240	210

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 117 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 98 (1911).

seitig aufheben, wenn man $Q-q$ nach der einen und Q nach der andern Methode ausrechnet, sondern beeinflussen vollkommen die Grösse q.

Lewalt-Jeserskij[1]) hat im hiesigen Laboratorium die Werte der integralen Lösungswärme für KNO_3 bestimmt; die von ihm erhaltenen Zahlen stehen in der Tabelle 12 unter I, unter II stehen die nach den Konstanten der Dupré-Hertzschen Formel für Wasser und für die Lösung ausgerechneten Zahlen, unter III diejenigen Werte, welche nach den Konstanten von Dupré-Hertz für die Lösung und der nach Winkelmann ausgerechneten Verdampfungswärme ausgewertet worden sind.

Tabelle 12.

t	I	II	III
40	626[2])	605	504
50	779	811	696
60	939	1016	874
70	1128	1222	1041

Wie man aus der Tabelle sehen kann, sind die Lösungswärmen für 40 und 50°, welche nach der ersten Methode ausgerechnet wurden (II) näher zur Wirklichkeit als diejenigen, welche nach der zweiten bestimmt sind (III). Da die Ausrechnung der Grössen Q und $Q-q$ nach den Dampfdrucken auf der Anwendung der Formel $pv = RT$ fusst, und diese Anwendung nur bei niedern Temperaturen zulässig ist, so deutet die bessere Übereinstimmung mit den beobachteten Grössen der Werte der integralen Lösungswärme bei diesen Temperaturen, welche man ausrechnet aus dem Dampfdruck der Lösung und des Lösungsmittels, auf die Vorzüge dieser Rechenmethode.

Zusammenfassung.

1. In den von 50° bis zum Siedepunkt unter 760 mm Druck untersuchten Temperaturbereichen ist kein Umbiegen der Dampfdruckkurve zur Temperaturenachse beobachtet worden.

2. Im untersuchten Temperaturbereich ist die Bertrandsche Formel $p = K\left(\frac{T-l}{T}\right)^{50}$ für die gesättigten Lösungen derjenigen Salze anwendbar, deren Löslichkeit sich mit der Temperatur wenig ändert.

3. Zu den Lösungen von Salzen, deren Löslichkeit schnell mit der Temperatur steigt, ist die Bertrandsche Formel mit dem Exponenten kleiner als 50 anwendbar, und noch besser diejenige von Dupré-Hertz.

[1]) Journ. d. Russ. Physik.-Chem. Ges. **44**, 665 (1912).

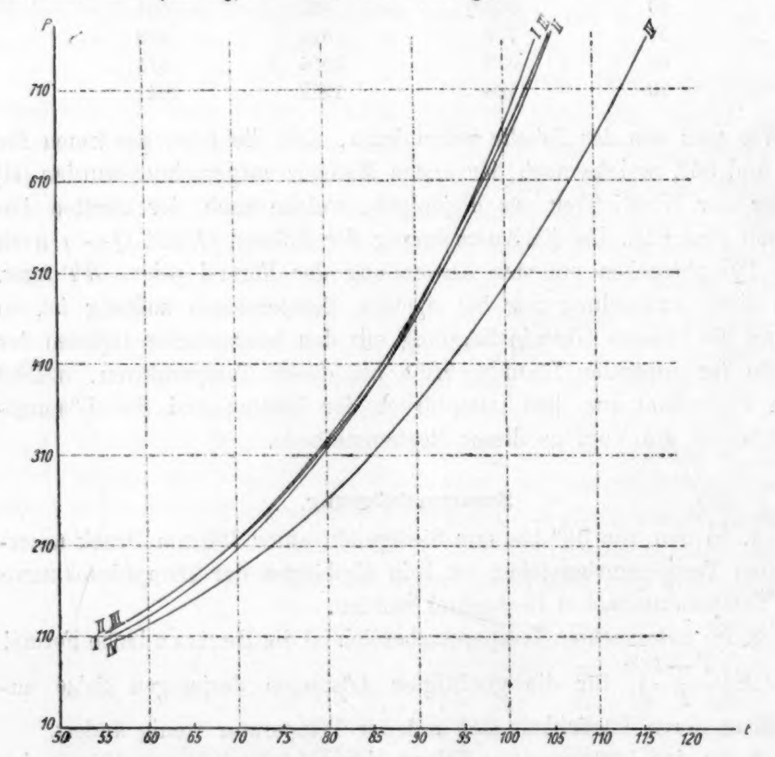
[2]) Nach Privatmitteilung der Herrn Lewalt-Jeserskij und Satonskij.

Die Ursache dieser Erscheinung ist wahrscheinlich darin zu suchen, dass die integrale Lösungswärme dieser Salze stark mit der Temperatur steigt.

4. Die Formel $\log p = a \log C + b$ lässt sich anwenden bei Lösungen von $CuSO_4 . 5H_2O$ und Na_2SO_4, nicht aber bei denjenigen von $KClO_3$ und KNO_3.

5. Die Grösse $T \ln \frac{p_0}{p}$ wächst beinahe linear mit der Temperatur bei $CuSO_4 . 5K_2O$-Lösungen, bei Na_2SO_4 ist ein schwaches Sinken mit der Temperatur zu beobachten, bei $KClO_3$, KNO_3 wächst diese Grösse schneller als linear mit der Temperatur.

6. Die Kurven der Dampfdrucke der Lösungen (Figur) von $CuSO_4 . 5H_2O$ (II), Na_2SO_4 (I), $KClO_3$ (III) liegen sehr nahe beieinander, die Kurve IV (KNO_3) verläuft viel niedriger.



Es sei mir gestattet, Herrn Professor A. Speranski, unter dessen Leitung vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität Kiew.

Optische Untersuchungen bei hohen Drucken. II.

Von

Walter Wahl[1]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 19. 2. 13.)

Inhalt.

1. Allgemeine Methoden.

Methode der Beobachtung der Substanz. Bei der Untersuchung eines Körpers, der bei allen Temperaturen und Drucken, bei denen die optischen Messungen ausgeführt werden, flüssig bleibt, kann man die Substanzen den ganzen Innenraum der Druckbombe und das Kapillarrohr, durch das der hydraulische Druck übertragen wird, ausfüllen lassen. Wenn indessen die Flüssigkeit kristallisieren soll, kann die Kristallisation in jedem Teil des Apparats zwischen dem Manometer und der Untersuchungsbombe erfolgen, und insbesondere wenn der gesamte Inhalt der letztern erstarrt ist, kann der beobachtete Teil der Substanz unter einem sehr verschiedenen Druck verbleiben als ihn die Manometer anzeigen. So offenbar diese Quelle des Irrtums erscheinen mag, ist sie doch eine der hauptsächlichsten praktischen Schwierigkeiten gewesen, die bei allen Arbeiten mit hohen Drucken zu überwinden waren, und sie ist eine der wichtigsten Ursachen von Fehlern in den anfänglichen Arbeiten dieser Art. Tammann weist in mehrern Fällen auf diesen Umstand als eine Ursache irrtümlicher experimenteller Ergebnisse hin, und er hat verschiedene von seinen frühern Messungsreihen wiederholen müssen. Er hat infolgedessen dem Problem, die Substanz unter solchen Bedingungen in die Bombe zu bringen, dass sie während der ganzen Untersuchung wirklich homogenem Druck unterworfen ist, viel Aufmerksamkeit zugewendet. In seiner letzten Arbeit

[1]) Aus den Trans. of the Royal Society **212 A**, 129 (1912), übersetzt von W. Neumann.

bediente sich Tammann einer Art Sack oder Zylinder, der aus Pergamentpapier hergestellt und mit einem Anstrich von Kollodium überzogen war[1]). Dieser zylindrische Sack wird, wenn er die Substanz enthält und an beiden Enden geschlossen ist, in der Druckbombe von allen Seiten von einer den Druck vermittelnden Flüssigkeit umgeben, und da er völlig weich ist, wird der hydraulische Druck gleichmässig übertragen. Das Material für eine solche druckübertragende Hülle muss natürlich mit Berücksichtigung der Natur sowohl der untersuchten Substanz, als auch der umgebenden Flüssigkeit ausgewählt werden, und in vielen Fällen ist es nicht möglich, ein Material zu finden, das vollkommen unlöslich ist, und das von der zu untersuchenden Substanz nicht chemisch angegriffen wird, insbesondere wenn man eine grosse Substanzmenge verwendet und die Untersuchung bei verhältnismässig hohen Drucken und Temperaturen ausführt.

Im Falle einer optischen Untersuchung ist es natürlich wesentlich, die Beobachtungen an einer genügend dünnen Substanzschicht anzustellen, so dass es möglich ist, die Änderungen in den optischen Eigenschaften infolge polymorpher Umwandlungen wahrzunehmen. Anfangs wurde eine kleine Glasröhre von ungefähr 2 mm Durchmesser als Gefäss zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz benutzt. Beide Enden der Glasröhre wurden umgebogen, so dass sie sich gegenseitig näherten, und durch ein kleines Stück Gummischlauch verbunden. Das Ganze wurde mit der Substanz gefüllt, und der Gummischlauchteil wirkte als Drucküberträger. Auf diese Weise sind einige Schmelzpunktsbestimmungen am Dimethylester der Oxalsäure ausgeführt worden, aber es erwies sich als nicht leicht, den optischen Charakter des kristallisierten Körpers mittels dieser Vorrichtung zu beobachten, und später ist die folgende Anordnung in den meisten Fällen benutzt worden. Die Substanz wird zwischen zwei kreisrunden Glasplatten von ungefähr $^3/_4$ mm Dicke und 10 mm Durchmesser geschmolzen, wobei darauf geachtet wird, keine Überhitzung eintreten zu lassen. Nachdem die Substanz kristallisiert ist, wird ein 5 mm langes und ungefähr 5 mm weites Stück schwarzen Gummischlauchs über die vereinigten Ränder der beiden Glasplatten gezogen, wodurch eine umgehende Klappe entsteht, die gleichzeitig die beiden Gläser leicht gegeneinander presst, und das Ganze bildet dann ein etwas elastisches, äusserst enges Gefäss. Das Schlauchstück wird vorher einige Zeitlang in der geschmolzenen zu untersuchenden Substanz gehalten, und da die Substanz während des Versuchs nur

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **63**, 285 (1909); Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 77 (1910).

an der äusserst engen Franse an dem Rand der Gläser mit dem Gummi in Berührung kommt, hat sich diese Vorrichtung in den meisten Fällen als sehr befriedigend erwiesen.

Es hat sich in der Tat herausgestellt, dass die Substanzen mittels dieser kleinen Vorrichtung bei hohen Drucken innerhalb des Druckapparats ebensogut beobachtet werden konnten, wie mit dem gewöhnlichen Polarisationsmikroskop zwischen Objektträger und Deckglas. Auch können die meisten kristalloptischen Bestimmungen, wie z. B. solche, die zur Identifizierung der gesteinsbildenden Mineralien in dünnen Schnitten der Gesteine dienen, in einer Untersuchung bei hohen Drucken mittels des obigen Apparats ausgeführt werden.

2. Isotherme Schmelzung und Kristallisation.

Wenn eine willkürliche Änderung des Drucks möglich ist, kann natürlich der Schmelzpunkt eines Stoffs entweder bei konstanter Temperatur durch Ändern des Drucks oder bei konstantem Druck durch Ändern der Temperatur bestimmt werden. Die Bestimmung bei konstanter Temperatur, die man zweckmässig isotherme Kristallisation und isotherme Schmelzung nennen kann, ist bei weitem die bequemere Methode von beiden, und ist durchweg in dieser Untersuchung über die Bestimmung von Schmelzpunkten verwendet worden. Bei der Bestimmung von Umwandlungspunkten ist die Methode des Arbeitens bei konstantem Druck in manchen Fällen von besonderem Nutzen, und es wird in Fällen, in denen sie Anwendung gefunden hat, noch weiter auf sie zurückgekommen werden. Indessen liegen bei der isothermen Kristallisation einige Eigentümlichkeiten vor, die an dieser Stelle kurz zu erörtern sind. Wenn eine kristallisierte Substanz in der gewöhnlichen Weise durch Erhitzen geschmolzen wird, schmilzt sie allmählich bei konstanter Temperatur, aber mit derselben Geschwindigkeit, mit der ihr die Wärme geliefert wird. Es ist nicht möglich, augenblicklich die schmelzende Masse einer Substanz durch und durch zu erhitzen; die Wärme wird durch die Teile der Masse, die mit der Heizvorrichtung oder dem erhitzten Gefäss in Berührung stehen, aufgenommen und breitet sich von diesen Teilen nach den andern Teilen der Masse aus. Aber bei der isothermen Schmelzung verhält sich die Sachlage insofern anders, als jede Änderung des hydraulischen Drucks fast momentan innerhalb der ganzen Masse stattfindet. Da die meisten Kristalle zum Wachsen oder zum Kristallisieren eine gewisse Zeit brauchen, so ist die Folge, dass wir beim isothermen Arbeiten imstande sind, die Kristalle in der „Schmelze" der Substanz etwas über den Schmelzpunktsdruck

zu komprimieren oder den Druck unter den Schmelzpunktsdruck zu erniedrigen. Das Ausmass, bis zu dem sich dies treiben lässt, hängt fast vollständig von der Geschwindigkeit ab, mit der ein Kristall bei seinem Schmelzpunkt schmilzt oder kristallisiert, und von der Änderung dieser Geschwindigkeit mit Erhöhung oder Abnahme des Drucks, und diese Faktoren sind für verschiedene Stoffe sehr verschieden. Die beiden Fälle, Drucke über und Drucke unter den tatsächlichen Schmelzpunktsdrucken, entsprechen einer Überhitzung von Kristallen in Gegenwart der Flüssigkeitsphase oder der Unterkühlung der Flüssigkeitsphase in Gegenwart der Kristallphase bei konstanten Drucken. Nur ist bei einem vollständig geschmolzenen Stoff eine Unterkühlung in den meisten Fällen wirklich möglich, und es ist allgemein angenommen worden, dass eine Überhitzung eines kristallisierten Stoffs auf Temperaturen über seine Schmelztemperatur nicht ausführbar sei. Nach einigen neuern Untersuchungen ist es indessen wahrscheinlich, dass bei einigen äusserst langsam schmelzenden Substanzen eine Überhitzung eintritt[1]). Eine praktische Folge dieses Unterschieds zwischen der gewöhnlichen „isobaren" Schmelzung bei konstantem Druck und der „isothermen" Schmelzung ist, dass der Schmelzpunkt augenblicklich nach beiden Richtungen hin überschritten werden kann, und dass sich Gebiete verschiedenen Überkaltungsgrads und entsprechend verschiedener Kristallisationsgeschwindigkeit und verschiedener Bildungsgeschwindigkeit der Kristallisationskerne experimentell erreichen und untersuchen lassen. In fast allen untersuchten Fällen sind Beobachtungen in obiger Richtung gemacht worden, und die wichtigern davon sollen im Zusammenhang mit der Beschreibung der Bestimmung der Zustandsdiagramme erwähnt werden.

3. Das Zustandsdiagramm von Tetrabromkohlenstoff, CBr_4.

Lehmann beobachtete zuerst, dass Tetrabromkohlenstoff, der aus dem flüssigen Zustand in Wachstumsstrukturen kristallisiert, die dem kubischen System angehören und zwischen gekreuzten Nikols ganz dunkel erscheinen, sich bei weiterem Abkühlen in stark doppelbrechende Kristalle umwandelt[2]). Schwarz fand, dass diese Umwandlung von einer Kristallform in eine andere bei 46·1° stattfindet[3]).

Dieser Umwandlungspunkt und der Einfluss von Beimengungen

---

[1]) A. L. Day und E. T. Allen, „Publications of the Carnegie Institution", Washington, Nr. **31**, 57 (1905); G. Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 257 (1910).

[2]) „Molekularphysik" I, 178 (1888).

[3]) „Preisschrift Göttingen", 47 (1892).

von Tetrachlorkohlenstoff darauf ist inzwischen sehr sorgfältig von Rothmund mittels einer thermometrischen Methode untersucht worden[1]). Rothmund gibt den Umwandlungspunkt von reinem Tetrabromkohlenstoff zu 46·91° an. Der Schmelzpunkt ist 92°. Die doppelbrechende Modifikation des Tetrabromkohlenstoffs kristallisiert auch aus Lösungen in Aceton aus. Die Kristalle sind monoklin, besitzen aber Kristallwinkel, die sehr wenig von denen des kubischen Oktaeders abweichen; sie sind von Zirngiebl[2]) gemessen worden. Um das Zustandsdiagramm von Tetrabromkohlenstoff zu bestimmen, wurde eine kleine Menge davon in die Druckbombe zwischen zwei runde Objektträgergläschen gebracht, wie auf Seite 180 beschrieben. Der Tetrabromkohlenstoff war gereinigt worden, durch Umkristallisieren aus Petroläther und schliesslich durch Sublimation in einem Holzkohlenvakuum, von Zimmertemperatur aus nach der Temperatur der flüssigen Luft.

a) Schmelzpunktsbestimmungen. Wenn der Druck bei Temperaturen oberhalb 92° — des Schmelzpunkts bei gewöhnlichem Druck — erhöht wird, erscheinen plötzlich kristalline Wachstumsstrukturen und wachsen rasch. Bei konstanter Temperatur geschieht das nicht immer bei genau dem gleichen Druck, und diese Drucke, bei denen das rasche Wachstum in Gestalt von Wachstumsstrukturen beginnt, sind nicht identisch mit dem Druck, der dem Schmelzpunkt entspricht, sondern sie liegen etwas höher. Bei dem Schmelzpunktsdruck wachsen die Kristalle nur langsam, und die Wachstumsgeschwindigkeit ist nach allen Richtungen fast gleich gross, so dass kompakte Kristalle entstehen und keine Wachstumsstrukturen; wenn aber der Druck rasch gesteigert wird, beginnen die Kristalle bei einem gewissen Druck in einer bestimmten Richtung schneller zu wachsen als in andern, und so werden die kubischen Wachstumsstrukturen hervorgebracht. Auf diese Weise ist es möglich, bei jeder Temperatur zwei Kristallisationsdrucke zu bestimmen, einen, bei dem ein Wachsen der Kristalle gerade beobachtet werden kann — dies ist der dem wahren Kristallisationsdruck am nächsten liegende Druck, den wir zu beobachten vermögen — und einen zweiten höhern Druck, bei dem sehr rasches Wachstum in einer gewissen kristallographischen Richtung stattfindet.

Dieses Verhalten ist nicht dem Tetrabromkohlenstoff eigentümlich, sondern ist allen bisher untersuchten Stoffen gemeinsam und bedeutet wahrscheinlich eine Erscheinung ganz allgemeinen Charakters. Sie hängt von den folgenden Umständen ab.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **24**, 705 (1897).

[2]) Zitiert bei Groth, Chem. Kristallographie, I, 230.

Gernez[1]) und Moore[2]) haben gezeigt, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit, wenn sie in dünnwandigen Glasröhren gemessen wird, mit abnehmender Temperatur, d. h. bei zunehmendem Überkaltungsgrad, ansteigt. Später haben Tammann und seine Schüler gefunden[3]), dass diese Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit nur bis zu einer gewissen Temperatur erfolgt, bei der eine Maximalgeschwindigkeit erreicht wird, die in vielen Fällen innerhalb eines gewissen Temperaturintervalls konstant bleibt und dann sehr rasch abfällt und sehr kleine Werte annimmt. Der allgemeine Fall kann graphisch durch Fig. 1 dargestellt werden; a bedeutet die Schmelzpunktstemperatur, bei der die Kristallisationsgeschwindigkeit sehr klein ist. Mit fallender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit zuerst langsam zu, aber bei Temperaturen b findet eine viel raschere Zunahme statt, und sie dauert so lange an, bis die Maximalgeschwindigkeit c erreicht ist. Bei Temperaturen d sinkt die Geschwindigkeit wieder sehr schnell auf kleine Werte und vermindert sich dann bei niedrigen Temperaturen e ganz langsam. Der Teil a bis c dieser Kurve ist das, was in diesem besondern Falle von Interesse ist, da er die Erklärung für die Kristallisationserscheinungen gibt, die bei der Erhöhung des Drucks beobachtet werden. Das verhältnismässig enge Temperaturintervall, wo die rasche Zunahme der Kristallisationsgeschwindigkeit stattfindet, entspricht offenbar den Drucken, bei denen ein solcher Betrag der Unterkühlung erreicht ist, dass rasche Kristallisation eintritt, und die Wachstumsstrukturen hervorgebracht werden. Diese Anschauung wird durch die Tammannsche Beobachtung gestützt, dass bei Temperaturen in der Nähe von a das Wachstum in manchen Fällen in Gestalt verhältnismässig grosser Kristalle erfolgt, die in der Röhre nach verschiedenen Richtungen zeigen, und dass Kristallflächen reichlich entwickelt sind, während bei Temperaturen b Wachstum nur in einer gewissen Richtung erfolgt, so dass in der Röhre lange Kristallfäden hervorgebracht werden[4]). Im Falle der bei 26° schmelzenden unbeständigen Modifikation III des Benzophenons fand Tammann, dass der Kristall

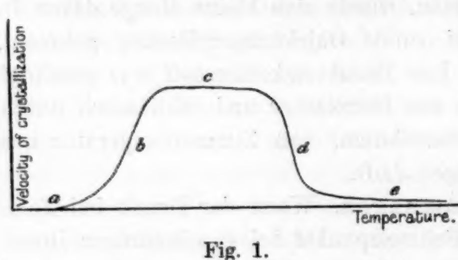


Fig. 1.

[1]) Compt. rend. 95, 1278 (1892).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 545 (1893).
[3]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie 27, 152 (1897); 29, 58 (1899).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 23, 68 (1897).

in der Röhre wächst, indem er eine durch ebene Kristallflächen begrenzte Kristallecke nach vorwärts schiebt[1]).

Wie **Tammann** gelegentlich hervorhebt, besitzt wahrscheinlich jede Kristallfläche bei einem gegebenen Unterkühlungsgrad ihre eigene Kristallisationsgeschwindigkeit, und es ist auch wahrscheinlich, dass die Geschwindigkeit der verschiedenen Kristallflächen sich verschieden rasch mit dem Unterkühlungsgrad ändert. Die Folge hiervon ist, dass bei einer gegebenen Temperatur oder einem Druck, der dieser Temperatur entspricht, die Kristallisationsgeschwindigkeit in einer Kristallrichtung die Geschwindigkeit nach andern Richtungen so sehr überwiegt, dass sich nur diese Kristallflächen entwickeln, und dass Kristallwachstumsstrukturen hervorgebracht werden. Es genüge, an dieser Stelle darauf hinzuweisen, dass diese Betrachtungen den Schlüssel zu der allgemeinen Erklärung der Entstehung von Wachstumsstrukturen und von Sphärolithen geben und mit Rücksicht auf den Ursprung der Kristallwachstumsarten und der Sphärolithen in den plutonischen Gesteinen von Interesse sind. Eine ausführlichere Erörterung dieser Fragen liegt indessen ausserhalb des Rahmens der vorliegenden Mitteilung. Aber die Möglichkeit der Bestimmung zweier gesonderter Kristallisationsdrucke, des einen, bei dem das Wachstum des Kristalles gerade eben nur stattfindet (bei *a*, Fig. 1) und des einen, bei dem die Bildung von Wachstumsstrukturen beginnt, (bei *b*, Fig. 1) ist auch von praktischer Bedeutung, wenn der Schmelzpunkt bei konstanter Temperatur bestimmt wird, und die Frage ist hier deshalb schon vor Anführung der Messungsergebnisse erörtert worden. Diese beiden Drucke werden in den folgenden Tabellen als P_1 = dem Schmelzpunktsdruck und als P_2 = dem höhern Druck, bei dem sich die Wachstumsstrukturen entwickeln, bezeichnet werden.

Wie sich aus den Zahlen der Tabelle I ersehen lässt, wird der Schmelzpunkt von CBr_4 durch Druck sehr rasch erhöht, da der Druck, der zur Erhöhung des Schmelzpunkts um ein Grad erforderlich ist, nur 16 kg/qcm beträgt. Dieses Verhältnis bleibt innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Messungen bis zu ungefähr 10° über dem Schmelzpunkt bei 1 Atmosphäre konstant. Leider ist es nicht möglich, die Schmelzpunkte bei höhern Temperaturen und Drucken zu bestimmen, da dann eine geringe Zersetzung beginnt, und da die Zersetzungsprodukte bestrebt sind, den Schmelzpunkt zu erniedrigen, werden um so höhere Schmelzpunktsdrucke angegeben, je länger die Substanz auf hohen Temperaturen erhalten worden ist. Dies wird noch ausgesprochener bei 120° und bei 130°, bei welchen Temperaturen die Schmelzpunkts-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 68 (1897).

drucke in verschiedenen Messungsreihen sehr weit voneinander abweichen. Der Schmelzpunktsdruck von Präparaten, an denen selbst nur eine einzige rasch ausgeführte Beobachtung bei 120° angestellt worden war, lag nach dem Abkühlen, bei 95·4° ungefähr 200 kg/qcm höher als ursprünglich. Unter solchen Umständen ist es natürlich unmöglich, festzustellen, ob die Erhöhung des Schmelzpunkts durch den Druck bei hohen Drucken noch weiter linear ist, wie dies bei niedrigen Drucken zutrifft. Diese geringe Zersetzung des CBr_4 bei Temperaturen oberhalb derjenigen des Schmelzpunkts unter gewöhnlichen Drucken ist nicht überraschend, da sich bekanntlich CBr_4 bei der Destillation zersetzt und das Kohlenstofftetrajodid sich sogar schon zersetzt, wenn es gerade nur schmilzt. Es ist daher nicht wahrscheinlich, dass der erhöhte Druck bei der Erzeugung dieser Zersetzung ins Spiel kommt, obgleich dies natürlich nicht bewiesen werden kann.

Tabelle 1.

Temperaturen (korrigiert)	Drucke, P_1 (korrigiert)	Drucke, P_2 (korrigiert)
94·84	45 kg/qcm	65 kg/qcm
97·84	98 „	—
100·29	134 „	160 kg/qcm
104·92	274 „	295 „
104·87	280 „	295 „
(110·94	420 „	440 „)
(115·48	630 „	—)

Diese Schmelzpunkte sind in dem Kurvenbild, Fig. 2, eingetragen und durch die obere Kurve P_1 dieser Figur verbunden. Die Kurve P_2 ist in dem Diagramm nicht gezeichnet, da sie ganz dicht bei Kurve P_1 und parallel zu ihr verläuft.

Der Unterschied zwischen den Drucken P_1 und P_2 beträgt ungefähr 20 kg/qcm, und der Betrag der Unterkühlung, der notwendig ist, um den Teil c der Kristallisationsgeschwindigkeitskurve, wie sie in Fig. 1 gezeichnet ist, zu erreichen, in welchem Teil die Kristallisationsgeschwindigkeit grosse Werte annimmt, und auch Wachstumsstrukturen auftreten, beträgt daher beim CBr_4 nur ungefähr ein Grad — da ein Grad auf der Schmelzpunktskurve 20 kg/qcm entspricht. Aus dem Umstand, dass der Unterschied zwischen den Werten P_1 und P_2 bei höherem Druck sich nicht ändert, kann geschlossen werden, dass der Druck den Überkaltungsgrad, der notwendig ist, damit Wachstumsstrukturen auftreten, nicht beeinflusst. Die Kurven, die die Kristallisationsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit vom Unterkühlungsgrad zeigen

(Fig. 1), werden daher bei allen Drucken von ähnlicher Gestalt sein, obgleich der absolute Wert der Geschwindigkeit bei entsprechenden Unterkühlungsgraden mit dem Druck variieren kann.

b) Bestimmungen von Umwandlungspunkten. Wenn der geschmolzene Tetrabromkohlenstoff zwischen Glasplatten abgekühlt wird, kristallisiert er zuerst in isotropen Kristallen, und bei weiterem Abkühlen setzt plötzlich eine Kristallisation der anisotropen Kristallmodifikation ein. Die anisotrope Kristallisation beginnt gewöhnlich von einem oder von einigen Punkten am Rande der isotropen Kristallmasse, und die anisotropen Kristalle wachsen auf Kosten der isotropen, gerade so,

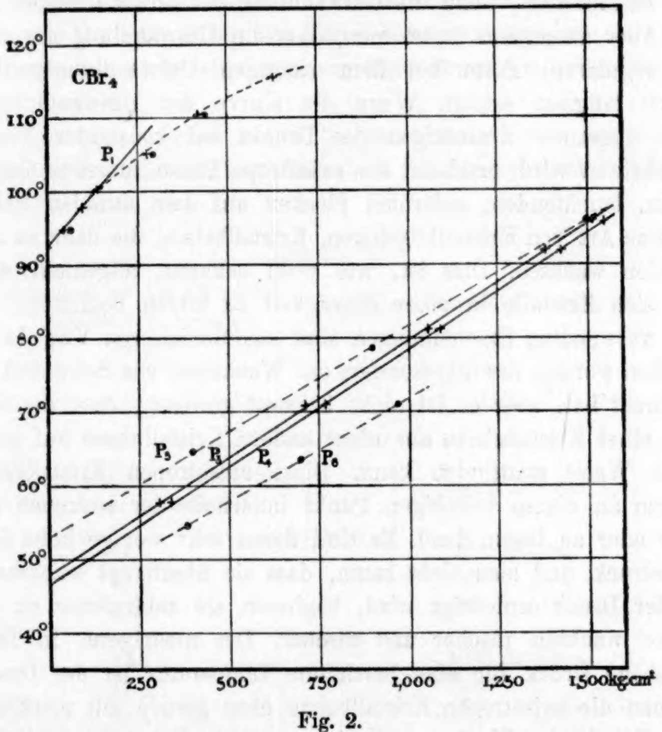


Fig. 2.

als ob sie in der flüssigen Phase wüchsen. Das Wachstum geht rasch vor sich, und es bilden sich lange, dolchartige Kristalle, die den Raum bedecken, der früher durch mehrere der isotropen Kristalle eingenommen worden war, und es scheint keinerlei Zusammenhang zwischen den Randlinien der isotropen Kristalle und den wachsenden anisotropen Kristallen zu bestehen. Wenn andererseits durch Erhöhen der Temperatur des Präparats der Übergang der anisotropen in die isotrope Modi-

fikation erfolgt, sieht man gar nicht, dass die isotropen Kristalle wachsen, sondern es sieht eher danach aus, als ob die anisotropen Kristalle einfach schmelzen würden. Dunkle isotrope Stellen von ganz unregelmässiger Gestalt erscheinen sowohl an den Randlinien als auch im Innern der Kristalle und entstehen weiter und wachsen, bis das Ganze in eine isotrope Masse umgewandelt ist.

Druck erhöht diesen Umwandlungspunkt rasch, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, und derselbe allgemeine Unterschied, der bei gewöhnlichem Druck zwischen dem Übergang von der isotropen zur anisotropen Modifikation und von der anisotropen zur isotropen Modifikation besteht, besteht auch, wenn die Umwandlung bei hohen Drucken vor sich geht. Aber ausserdem findet man, dass die Umwandlung der isotropen (d. i. regulären) Form bei dem richtigen Umwandlungspunktsdruck äusserst langsam erfolgt. Wenn die Kurve der Umwandlungspunkte durch langsames Erniedrigen des Drucks bei konstanter Temperatur überschritten wird, erscheint die anisotrope Phase zuerst in Gestalt von kleinen, leuchtenden, gefärbten Flecken auf dem dunklen Feld. Dies sind eine Art von Kristallkügelchen, Kristallkeime, die dann zu grössern Kristallen wachsen. Dies ist, wie wohl bekannt, allgemein der Fall, wenn sich Kristalle in einer Flüssigkeit zu bilden beginnen, und die damit verwandten Erscheinungen sind ausführlich von Vogelsang beschrieben worden, der insbesondere das Wachstum von Schwefelkristallen untersucht hat, aber es ist nicht bekannt gewesen, dass die Kristallisation einer Kristallphase aus einer andern Kristallphase auf genau die gleiche Weise stattfinden kann. Diese anisotropen Kristallkeime erscheinen an einem beliebigen Punkt innerhalb der isotropen Kristallkörner oder an ihrem Rand. Es sind deren sehr wenige beim Schmelzpunktsdruck, und man sieht kaum, dass sie überhaupt wachsen, wenn aber der Druck erniedrigt wird, beginnen sie zahlreicher zu werden, und sie wachsen rascher und rascher. Der niedrigere, in Tabelle 2 angegebene Druck für eine bestimmte Temperatur ist der Druck, bei dem man die anisotropen Kristallkeime eben gerade mit merkbarer Geschwindigkeit ihr Wachstum beginnen sieht. Der höhere angegebene Druck hinwieder ist derjenige, bei dem man die Umwandlung der anisotropen in die isotrope Form vor sich gehen sieht, wenn der Druck erhöht wird. In diesem Falle ist es nicht möglich, zu sehen, wann die Umwandlung wirklich beginnt, und es ist nur eine ganz geringe Zunahme des Drucks erforderlich, um eine sehr rasche Umwandlung in die isotrope Modifikation hervorzurufen. Die Änderung ähnelt daher mehr dem Schmelzen, und die umgekehrte Änderung, von der isotropen in

die anisotrope Kristallform, verläuft auf ähnliche Art wie eine Kristallisation.

Tabelle 2.

Temperaturen (korrigiert).	Drucke, P_3 (korrigiert).	Drucke, P_4 (korrigiert),
57·54	310 kg/qcm	340 kg/qcm
70·89	715 „	770 „
81·20	1055 „	1090 „
91·96	1385 „	1430 „
95·72	1515 „	1550 „

Die Unterschiede zwischen den Druckwerten P_3 und P_4 bewegen sich zwischen 30 und 55 kg, das Mittel beträgt 40 kg/qcm, aber dieser Wert ist offenbar nicht abhängig von dem Druck, bei dem die Umwandlung stattfindet.

Bestimmungen wurden weiter bei konstantem Druck gemacht, sowohl bei steigender Temperatur, Tabelle 3, als bei fallender Temperatur, Tabelle 4, Serien *A* und *B*.

Tabelle 3.

Beobachtungen bei steigenden Temperaturen, ungefähr	Konstante Drucke, P_5.
64·5	400 kg/qcm
78·6	900 „
96·0	1500 „

Tabelle 4.

Beobachtungen bei fallenden Temperaturen, ungefähr	Konstante Drucke, P_6.
Serie A.	
71	970 kg/qcm
63·5	700 „
54·5	385 „
Serie B.	
73·2	1000 kg/qcm
67·8	760 „
61·3	510 „
55·0	299 „
51·9	200 „

Die Drucke P_3, P_4, P_5 und P_6 in Tabellen 2, 3 und 4, Serie *A* sind in Fig. 2 graphisch aufgetragen und bilden darin die untere Kurvengruppe. Die Kurve P_3 schneidet die Temperaturachse der Figur bei 47·8° und die Kurve P_4 bei 46·6°.

Die Bedeutung dieser Umwandlungspunktskurven P_3, P_4, P_5 und P_6 kann auf die folgende Weise erklärt werden.

P_3 stellt die Temperaturen und Drucke dar, bei denen das Wachstum der anisotropen Modifikation gerade eine merkliche Geschwindigkeit erreicht, wenn beide Modifikationen koexistieren. P_4 wiederum die Drucke und Temperaturen, bei denen die isotrope Modifikation mit merklicher Geschwindigkeit unter den gleichen Bedingungen gebildet wird. In dem engen Streifen zwischen diesen beiden Kurven werden demnach die beiden Tetrabromkohlenstoffmodifikationen koexistieren, ohne sich ineinander umzuwandeln. Die wirkliche Gleichgewichtskurve muss zwischen diesen beiden Kurven „falschen Gleichgewichts“ liegen, wahrscheinlich näher bei Kurve P_4 als bei P_3, da die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Richtung rechtwinklig zu jener Kurve rascher zuzunehmen scheint als zur Kurve P_3.

Beim Arbeiten nach einer volumetrischen Methode können wir nach diesen Kurven zu finden erwarten, dass die Umwandlung bei einer niedrigern Temperatur eintritt, wenn wir bei abnehmender Temperatur arbeiten, als wenn wir bei steigender Temperatur beobachten, und die Horizontalentfernung (40 kg/qcm) zwischen den Kurven würde die Druckwerte darstellen, welche nach der von Tammann bei seinen Umwandlungspunktsbestimmungen benutzten Methode bei konstanter Temperatur zu erhalten sind.

Die Kurven P_5 und P_6 hinwieder bedeuten die Temperaturen und Drucke, bei denen jede Modifikation zuerst spontan aus der andern gebildet wird. Die viel grössere Entfernung, in der diese von der wahren Gleichgewichtskurve verlaufen, zeigt, in welchem viel grössern Masse das Gleichgewicht überschritten werden kann, wenn keine Kristallkeime der bei dieser Temperatur beständigen Modifikation zugegen sind.

Die Kurve P_5 verläuft immer näher bei P_3, wenn die Temperatur des Umwandlungspunkts steigt, was bedeutet, dass das unbeständige Gebiet bei hohen Temperaturen allmählich kleiner wird, und es wird wahrscheinlich bei ungefähr 1700 kg/qcm verschwinden.

Wie aus beiden Messungsreihen (Tabelle 3), die mit verschiedener Abkühlungsgeschwindigkeit angestellt worden sind, ersichtlich ist, wird der Umwandlungspunkt in stärkerem Masse bei hohen Temperaturen überschritten als bei niedrigen. Das unbeständige Gebiet bei der Umwandlung von der isotropen in die anisotrope Modifikation wird demnach mit steigender Temperatur grösser werden, was gerade das Umgekehrte von demjenigen Verhalten ist, das wir eben bei der entgegengesetzten Umwandlung eintreten sahen, und was wir nicht hätten erwarten sollen. Das Ausmass, bis zu welchem die Gleichgewichtskurve beim Abkühlen unter konstantem Druck überschnitten werden kann, scheint auch bis

zu einem gewissen Grade von der Geschwindigkeit abzuhängen, mit der die Abkühlung erfolgt, aber dieser Umstand liefert keine Erklärung für die allgemeine Richtung der Kurve P_6, da diese in den verschiedenen Messreihen von ähnlicher Richtung bleibt. Die in dem jetzigen Zustand unseres Wissens zu ziehende Schlussfolgerung wird demnach dahin gehen, anzunehmen, dass der Druck den Übergang von dem isotropen in den anisotropen Zustand in solcher Weise beeinflusst, dass eine Verzögerung der Umwandlung erleichtert wird.

Die Entfernung zwischen den Kurven P_3 und P_4 bleibt ganz konstant, und dies zeigt, dass die Bedingungen der Umwandlung der einen Form der Substanz in die andere Form durch den Druck nicht beeinflusst werden, soweit der Grad, bis zu welchem die Gleichgewichtskurve überschritten wird, in Frage kommt, gerade so wie die Kristallisationsbedingungen, soweit der Überkaltungsgrad in Frage kommt, durch Druck nicht geändert werden, wie auf Seite 186 hervorgehoben worden ist. Dies kann als ein Beweis dafür angesehen werden, dass die Kurve für die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Kurve für die Umwandlungsgeschwindigkeit polymorpher Kristallformen einer Substanz von ähnlicher Gestalt sind, eine Ähnlichkeit, die man erwarten sollte. Bisher ist die Kurve einer Umwandlungsgeschwindigkeit nur einmal wirklich gemessen worden, d. i. im Falle der Umwandlung einer „monotropen", unbeständigen Modifikation in die beständige (Benzophenon III in I)[1].

Diese Gruppe von vier Kurven, die in dem Zustandsdiagramm die Gebiete begrenzen, wo ein falsches Gleichgewicht zwischen den beiden Kristallformen des Tetrabromkohlenstoffs besteht, oder wo keine spontane Bildung stattfindet, sind ganz ähnlich denjenigen, die von Tammann in seinen letzten Untersuchungen über Phenol[2]), Silberjodid[3]) und Eis[4]) gefunden worden sind. In diesen Fällen ergibt sich, dass die Gleichgewichtskurve bei niedrigen Temperaturen in vier verschiedene Kurven, die den obigen entsprechen, aufgespalten wird. Die Entfernung zwischen den Kurven ist bei niedrigen Temperaturen sehr gross, und die Umwandlung hört schliesslich, wenn die Temperatur genügend weit erniedrigt wird, vollkommen auf. Die Umwandlung im Falle des Tetrabromkohlenstoffs ist anderseits eine solche, die leichter stattfindet als in den meisten bekannten Fällen enantiotroper Umwandlung, und die Möglichkeit, dieselben Erscheinungen „falscher Gleichgewichte" an einer

---

[1]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 56, 67 (1899).
[2]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 75 (1911).
[3]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 733 (1911).
[4]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 602 (1910).

Substanz dieser Art zu studieren, zeigt die Empfindlichkeit der Methode an.

Wie aus den Tabellen 1 und 2 ersichtlich ist, reichen 16 kg/qcm aus, um den Schmelzpunkt von CBr_4 um 1° zu erhöhen, während der Umwandlungspunkt durch diesen Druck nur um 0·5° erhöht wird. Die Schmelzpunktskurve und die Umwandlungspunktskurve werden sich daher bei hohem Druck nicht unter Bildung eines Tripelpunkts schneiden. Die Folge dieser Richtung der Schmelzpunkts- und der Umwandlungspunktskurve ist, dass die anisotrope, monokline Modifikation des Tetrabromkohlenstoffs nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, bei welchem Druck immer. Der aus diesen Kurven abgeleitete theoretische Tripelpunkt würde bei niedriger Temperatur und hohen negativen Drucken (0° und —1500 kg/qcm) liegen. Ein derartiger Fall ist früher noch nicht experimentell angetroffen worden, aber die Möglichkeit des Vorkommens eines solchen Falls ist von Bakhuis Roozeboom[1]) in seiner Behandlung der Anwendungen der Phasenregel theoretisch vorausgesehen worden.

4. Das Zustandsdiagramm von α, β-Bibrompropionsäure, $CH_2Br \, . \, CHBr \, . \, COOH$.

Unter den „monotrop"-polymorphen Stoffen steht die Bibrompropionsäure wahrscheinlich insofern einzig da, als sie zweimal schmilzt, wenn sie langsam erhitzt wird. Die unbeständige Modifikation von niedrigerem Schmelzpunkt wird fast immer erhalten, wenn man die geschmolzene Substanz abkühlen lässt, und beim Wiedererhitzen schmilzt sie bei 51°, aber einige Grade höher kristallisiert die beständige Modifikation aus der „Schmelze" aus, und diese schmilzt bei weiterem Erhitzen bei 64°. Dieses Verhalten ist ausführlich von Tollens[2]) beschrieben worden, der diese Substanz zuerst herstellte, und es wurde später von Lehmann[3]) studiert. Die Kristalle dieser beiden Modifikationen sind von Zepharowich[4]) gemessen worden, der fand, dass beide im monoklinen System kristallisieren.

Dieses Verhalten der α, β-Bibrompropionsäure zusammen mit der verhältnismässig grossen Beständigkeit der „unbeständigen" Modifikation machten es wahrscheinlich, dass es in diesem Falle möglich sein würde,

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte I, 185, Fig. 41 (Braunschweig 1901).
[2]) Lieb. Ann. **167**, 222, 337 (1873).
[3]) Molekularphysik I, 690.
[4]) Jahresber. 1878, S. 693.

die Schmelzpunktskurve zweier verschiedener Modifikationen einer polymorphen Substanz zu bestimmen, was von Interesse ist, da bisher nur Schmelzpunktskurven stabiler Modifikationen gemessen worden sind[1]). Vor Wiedergabe der Resultate dieser Bestimmungen muss die Kristallisation bei gewöhnlicher Temperatur kurz beschrieben werden.

Wenn man die Säure zwischen zwei Glasplatten schmilzt und abkühlen lässt, findet unabänderlich Überkaltung statt. Setzt die Kristallisation ein, so bilden sich einige runde Kristallkeime der bei 51° schmelzenden Modifikation, und diese wachsen dann mit mässiger Geschwindigkeit nach allen Richtungen unter Bildung von Sechsecken bemerkenswert regelmässiger Gestalt. Dies sind indessen keine homogenen Kristalle, sondern sie bestehen aus Kristallfasern, die von einem zentralen Kristallkeim ausstrahlen. Wenn ein kleines Partikelchen der beständigen Modifikation mit diesen Kristallen in Berührung gebracht wird, beginnt eine Umwandlung stattzufinden, und die beständige Modifikation wächst auf Kosten der unbeständigen in sehr ähnlicher Weise, wie diese in der „Schmelze" wächst. Das Wachstum der bei 64° schmelzenden stabilen Modifikation vollzieht sich fächerartig, und die Kristallfäden ähneln sehr weitgehend denjenigen der bei 51° schmelzenden Modifikation. Beide Modifikationen zeigen annähernd die gleichen Interferenzfarben, und dies trägt zu der Ähnlichkeit ihres Aussehens, wenn sie zwischen zwei Glasplatten kristallisiert sind, bei. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist die Kristallisationsgeschwindigkeit der unbeständigen Modifikation grösser als die Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile Form.

Beträchtliche Schwierigkeiten machten die Versuche, ein für die Schmelzpunktsbestimmungen genügend reines Präparat herzustellen. Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr löslich, und der Reinheitsgrad wird durch wiederholte Kristallisation nicht sehr erhöht. Es ergab sich zuletzt, dass ein reines Produkt erhalten werden kann durch Behandeln der Säure bei gewöhnlicher Temperatur mit einer grossen Menge Petroläther und Verdampfen eines Teils von letzterem durch einen Luftstrom. Es bilden sich einen Durchmesser von ungefähr 1 mm besitzende Kristalle der unbeständigen Modifikation, aber diese klaren durchsichtigen Kristalle wandeln sich, während sie sich noch in der

[1]) Tammanns Angaben über Schmelzpunktskurven angeblich unbeständiger Modifikationen von *p*-Xylol, Tetrachlorkohlenstoff, Essigsäure, Diäthylamin, Trimethylcarbinol und Äthylendibromid [Wied. Ann. **66**, 473 (1898); **68**, 553, 629 (1899)] sind von ihm in seiner spätern Veröffentlichung der Messungen in „Kristallisieren und Schmelzen" zurückgezogen worden.

verdampfenden Lösung befinden, in die stabile Form um, wodurch sie porzellanartig, weiss und undurchsichtig werden.

Leider sind sehr viele Messungen über instabile Schmelzpunkte an einem Präparat ausgeführt worden, das nicht ganz rein war, und diese mussten dann an einem reinen nochmals vorgenommen werden. Da aber einige interessante Beobachtungen während dieser Messungen mit dem weniger reinen Material gemacht wurden, sind sie hier in Tabelle 7 angegeben, ausser den mit der reinen Substanz ausgeführten Messungen (Tabelle 6).

a) Bestimmung der Schmelzpunktskurve der beständigen Modifikation. Unter Druck verhält sich die geschmolzene Säure sehr ähnlich wie bei gewöhnlichem Druck, insofern, als sie fast unabänderlich in der unbeständigen Modifikation auskristallisiert. Es ist daher nicht möglich, bei konstantem Druck zu arbeiten, und eine Kurve, die die Punkte, in denen diese Modifikation freiwillig gebildet wird, verbindet, ist daher nicht bestimmt worden. Zur Ermittlung der Schmelzpunktskurve der beständigen Modifikation ist es notwendig, die Säure zwischen Glasplatten zu schmelzen, und wenn sie in der unbeständigen Form auskristallisiert ist, mit einem Kristall der beständigen Form zu impfen, wodurch die Umwandlung stattfindet, und das Präparat dann in den Druckapparat zu bringen. Während der ganzen Messungsreihe ist darauf zu achten, dass die beständige Form nie vollständig geschmolzen wird, da wir dann fast immer zu der unbeständigen Kurve übergehen, wenn die „Schmelze" zum Kristallisieren gebracht wird, entweder durch Erniedrigen der Temperatur oder durch Erhöhen des Drucks. Die Kristalle wachsen sehr langsam und schmelzen auch sehr langsam. Das Wachstum der Kristalle wird selbst durch eine Drucksteigerung von 200 Atm. nicht stark beschleunigt, aber es erscheinen dann sehr viele neue Kristallkeime und wachsen nach allen Richtungen zu bemerkenswert gleichmässig entwickelten kleinen Kristallen. Trotz der Langsamkeit, mit der diese Kristalle wachsen, ist die bei der Kristallisation entwickelte Kraft so gross, dass sie, selbst bei Drucken über 1000 Atm., bestrebt sind, die Glasplatten auseinander zu treiben, trotz des starken, auf diese wirkenden äussern Drucks. Als Ergebnis werden die Glasplatten gebogen, und wenn man die Kristalle zu gross werden lässt, erfolgt Sprengung der Glasplatten durch den Druck. Aus diesen Gründen ist die Kurve, die die Punkte verbindet, in denen schliesslich die Bildung von Kristallwachstumsstrukturen eintreten wird, noch nicht bestimmt worden.

Infolge der Langsamkeit, mit der die Schmelzung auf der Gleich-

gewichtskurve kristallinisch-flüssig eintritt, ist es möglich, die Kristalle durch Vermindern des Drucks bei konstanter Temperatur etwas zu überhitzen, wie auf S. 181 beschrieben. Wir können einen Druck bestimmen, bei dem die Schmelzung der Kristalle mit genügender Geschwindigkeit stattzufinden beginnt, um beobachtbar zu sein, und bei weiterem allmählichen Vermindern des Drucks sieht man die Kristalle etwas rascher schmelzen, aber sobald ein gewisser Druck unterhalb desjenigen, bei dem man das Schmelzen zuerst eintreten sah, erreicht ist, wird die Schmelzung plötzlich sehr schnell. Dieser Druck ist bei ungefähr 5° über dem Schmelzpunkt bei gewöhnlichen Temperaturen 40 Atm. niedriger als der Druck, bei dem man das Schmelzen ganz langsam vor sich gehen sieht, und bei Temperaturen ungefähr 15° über dem Schmelzpunkt ist er 30 Atm. niedriger. Das Mass, bis zu welchem die Kristalle erhitzt werden können, nimmt daher nach den höhern Temperaturen zu, auf der Schmelzpunktskurve ab, offenbar weil die Schmelzgeschwindigkeit mit der Temperatur des Schmelzpunkts steigt. Der Druck, bei dem das Schmelzen eben zu beobachten ist, lässt sich nicht so leicht genau bestimmen wie der Druck, bei dem die Kristallisation eben beobachtet werden kann, und daher ist nur der letztere bestimmt worden. Die Punkte der wirklichen Gleichgewichtskurve sind zwischen diesen beiden Drucken zu suchen, die indessen nur einige Atmosphären auseinander liegen. Die Drucke, bei denen die Kristallisationsgeschwindigkeit merkliche Werte erreicht, sind in Tabelle 5 unter P_1 angegeben, und die Drucke, bei denen rasches Schmelzen eintritt, finden sich dort unter P_2.

Tabelle 5.

Temperaturen t (korrigiert)	Drucke P_1 (korrigiert)	Drucke P_2 (korrigiert)
(64	1 kg/qcm)	—
64·04	160 „	—
68·86	260 „	220 kg/qcm
73·24	470 „	440 „
79·21	790 „	760 „
84·73	1060 „	—

b) Bestimmungen des Schmelzpunkts der unbeständigen Modifikation. Das Schmelzen und die Kristallisation der unbeständigen Modifikation bei verschiedenen Drucken erfolgt auf sehr ähnliche Weise wie bei der beständigen Modifikation. Der einzige Unterschied besteht darin, dass die Kristallisationsgeschwindigkeit grösser ist. Bei isothermem Arbeiten ist es möglich gewesen, die Drucke zu bestimmen, bei denen

plötzlich Wachstumsstrukturen gebildet werden. Diese Drucke liegen ungefähr 350 kg/qcm über den Schmelzpunktsdrucken, was annähernd 6·5° entspricht. Alles was über die Überhitzung der stabilen Modifikationen gesagt worden ist, gilt auch für diesen Fall, aber die Langsamkeit, mit der die Schmelzung erfolgt, ist hier noch ausgesprochener. Der Punkt, in dem plötzlich eine rasche Schmelzung beginnt, wird erst bei einem um ungefähr 150 kg/qcm niedrigern Druck als der Schmelzpunktsdruck erreicht. Dies entspricht einer Überhitzung von ungefähr 2·5°.

Infolge der ausserordentlich grossen Langsamkeit, mit der die Schmelzung und die Kristallisation in der Nachbarschaft der Gleichgewichtskurve kristallinisch-flüssig erfolgt, würden wir, wenn wir isotherm arbeiteten und den Druck mit mässiger Geschwindigkeit erhöhten oder verminderten, erst bei den Drucken, bei denen rasches Schmelzen und rasches Kristallwachstum stattfindet, eine etwas plötzliche Volumänderung zu beobachten imstande sein. Wir würden so bis zu 500 kg/qcm auseinander liegende Druckwerte erhalten, entsprechend 9°, und wenn wir annehmen — wie es allgemein getan wird — dass der wirkliche Gleichgewichtsdruck in der Mitte zwischen den erhaltenen Grenzdrucken liegt, würden wir uns um ungefähr 100 kg/qcm, entsprechend 1·8°, irren. Dies ist natürlich ein extremer Fall, aber er eignet sich gut zur Illustration der Unsicherheit der volumetrischen Methoden, sowohl hinsichtlich der Bestimmung der Schmelzpunktskurven als auch hinsichtlich der Bestimmung von Umwandlungspunktskurven zwischen verschiedenen kristallinischen Modifikationen, in solchen Fällen, wo die Umwandlung sehr langsam vor sich geht.

Tabelle 6.

Temperaturen (korrigiert)	Drucke P_3 (korrigiert)
(51	1 kg/qcm)
52·60	215 „
55·52	300 „
60·56	535 „
65·39	775 „
70·64	1·045 „
75·40	1·325 „

Die Drucke, bei denen die Kristallisation mit merkbarer Geschwindigkeit zu verlaufen beginnt, bestimmt an einem sehr sorgfältig gereinigten Präparat, sind unter P_3 in Tabelle 6 angegeben und in Fig. 3 graphisch dargestellt; sie bilden dort die Kurve P_3. Die Werte oberhalb 500 kg/qcm liegen alle auf einer geraden Linie, die auch durch

den Schmelzpunkt bei 1 kg/qcm, 51°, geht. Nur wenige Grade über dem Schmelzpunkt ist es sehr schwierig, genau zu beurteilen, bei welchem Druck die Kristalle wirklich wachsen, wegen der ausserordentlichen Langsamkeit, mit der dies erfolgt, und die erhaltenen Druckwerte sind bei Temperaturen gerade über 51° viel zu gross, aber der Unterschied zwischen den erhaltenen Werten und den Werten auf der Kurve wird mit steigender Temperatur geringer und verschwindet bei ungefähr 58°. Dass diese hohen, und zwar bis zu 200 kg/qcm zu hohen Werte bei

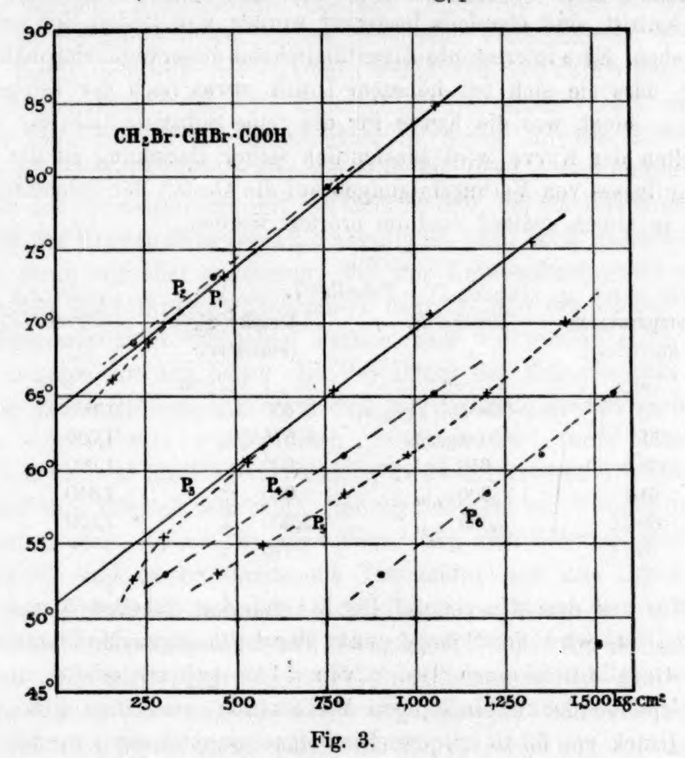


Fig. 3.

Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt bei 1 Atmosphäre erhalten werden, rührt von dem Umstande her, dass der absolute Wert der Kristallisationsgeschwindigkeit so sehr gering ist, dass die Kristallisation zuerst bei viel höhern und von der wahren Schmelzpunktskurve viel weiter abgelegenen Drucken bemerkbar wird, als bei höhern Temperaturen. Mit steigender Temperatur nimmt der absolute Wert der Kristallisationsgeschwindigkeit allmählich zu, und die für den Druck, bei dem das Wachstum der Kristalle merkbar wird, erhaltenen Werte nähern sich asymptotisch den Gleichgewichtskurven, bis sie sich, von ungefähr

500 kg/qcm an, als praktisch auf einer geraden Linie liegend erweisen.

Die Druckwerte, bei denen Kristallisation im Falle einer nicht genügend gereinigten Probe der Säure einzutreten beginnt, sind unter P_5 in Tabelle 7 angegeben. In diesem Falle sind auch die Drucke, bei denen rasches Wachstum und die Bildung von Wachstumsstrukturen stattfindet, bestimmt worden, und sie sind unter P_6 in derselben Tabelle angegeben. Mehrere Punkte auf der Kurve, wo plötzlich rasche Schmelzung eintritt, sind ebenfalls bestimmt worden und finden sich unter P_4 angegeben. Eine interessante Eigentümlichkeit dieser Schmelzpunktskurve P_5 ist, dass sie sich bei höherem Druck etwas nach der Temperaturachse zu biegt, was die Kurve für die reine Substanz nicht tut. Dieses Verhalten der Kurve wird hinsichtlich seiner Beziehung zu der Frage des Einflusses von Verunreinigungen auf die Gestalt der Schmelzpunktskurve in einem spätern Stadium erörtert werden.

Tabelle 7.

Temperaturen (korrigiert)	Drucke P_4	Drucke P_5 (korrigiert)	Drucke P_6
(51	—	1 kg/qcm	—
53	(ungefähr 300 kg/qcm)	450 „	900 kg/qcm
55	—	575 „	1,000 „
58·6	650 kg/qcm	800 „	1,200 „
61·1	800 „	980 „	1,350 „
65·24	1,050 „	1,200 „	1,550 „
70·14	—	1,420 „	—

Wie aus dem Kurvenbild Fig. 3 und den Tabellen 5 und 6 ersichtlich ist, wird der Schmelzpunkt der beständigen Modifikation um einen Grad durch einen Druck von 51·28 kg/qcm erhöht und der Schmelzpunkt der unbeständigen Modifikation um einen Grad durch einen Druck von 53·48 kg/qcm. Die Schmelzpunktskurven werden somit weiter auseinander laufen, wenn der Druck erhöht wird und die bei gewöhnlichem Druck unbeständige Modifikation wird bei allen Drucken bei einer niedrigern Temperatur schmelzen als die bei 64° schmelzende Modifikation und unbeständig bleiben.

5. Erörterung der Resultate.

Die Tatsache, dass die Schmelzpunktskurven von $\alpha\beta$-Bibrompropionsäure sich bei hohen Drucken nicht schneiden, zusammengenommen mit der einigermassen ähnlichen Beziehung, zwischen der Schmelzpunkts-

kurve und der Umwandlungspunktskurve von Tetrabromkohlenstoff, wie sie in der Fig. 2 wiedergegeben sind, sind von Interesse mit Bezug auf die theoretischen Erklärungen, die als Grund für das Auftreten zweier verschiedener Klassen polymorpher Stoffe, der „enantiotropen" und der „monotropen" angegeben werden. Diese Ausdrücke wurden zuerst von Lehmann benutzt, der diejenigen polymorphen Stoffe, welche bei einem gegebenen Umwandlungspunkt reversibel ineinander übergehen, „enantiotrop" und diejenigen, die eine stabile und eine oder mehrere instabile Modifikationen besitzen, „monotrop" nannte. Später wurde eine Erklärung dieses verschiedenartigen Verhaltens der beiden Klassen fast gleichzeitig von Ostwald[1]) und von Schaum[2]) gegeben, die beide annahmen, dass der Unterschied von einer verschiedenen relativen Lage des Umwandlungspunktes in bezug auf den Schmelzpunkt herrühre. Im Falle der Enantiotropie liegt der Umwandlungspunkt unterhalb des Schmelzpunkts, und die Modifikation, die bei Temperaturen unterhalb des Umwandlungspunkts beständig ist, kann nicht geschmolzen werden; wenn wir aber annehmen, dass der Umwandlungspunkt einer Modifikation über ihrem Schmelzpunkt liegt, könnte ein solcher Umwandlungspunkt nicht beobachtet werden, und wir würden einen Fall von Monotropie vor uns haben. Da der Druck den Schmelzpunkt und auch den Umwandlungspunkt verändert, ist allgemein erwartet worden, dass es möglich sein würde, einen „enantiotropen" durch Druck in einen „monotropen" Stoff zu verwandeln, und umgekehrt. Die Drucke, bei denen dies möglich sein sollte, sind für Schwefel von Roozeboom[3]) berechnet worden. Tammann fand dann, dass sich Schwefel wirklich so verhält[4]), und er bestimmte die Temperatur und den Druck des Tripelpunkts, oberhalb dessen der monokline Schwefel aus dem enantiotropen in einen monotropen Zustand übergeht, zu 153·5 und 1·470 kg/qcm. Dieses experimentelle Ergebnis im Falle des Schwefels ist allgemein als eine Bestätigung der von Ostwald und Schaum[5]) angegebenen theo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 312 (1897).

[2]) Schaum, Habilitationsschrift, Marburg 1897, Seite 27.

[3]) Rec. Tr. Chim. Pays-Bas **6**, 314 (1887) und Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 475 (1888).

[4]) Wied. Ann. **68**, 675 (1899); Ann. d. Phys. [4] **3**, 178 (1900); und „Kristallisieren und Schmelzen", 269—275.

[5]) Einige andere Fälle, in denen Tammann behauptet, bei höhern Drucken einen Tripelpunkt gefunden zu haben (Dimethylester der Oxalsäure, Orthokresol), werden in einer zukünftigen Mitteilung behandelt werden, und im Falle der Essigsäure schneiden sich die von Tammann angegebenen Kurven im Tripelpunkt nicht auf die von der Theorie geforderte Weise. Diese Stoffe können daher in diesem Falle nicht als Beweis angeführt werden.

retischen Erklärung angesehen worden, und es wurde erwartet, dass die Umwandlung einer unbeständigen monotropen Modifikation in eine beständige Modifikation ebenfalls bei hohen Drucken stattfinden würde.

Roozeboom hat in seiner systematischen Behandlung der Anwendung der Phasenregel darauf hingewiesen, dass die von Ostwald und von Schaum gegebene Erklärung eine mögliche, aber nicht notwendigerweise die richtige ist[1]). Die in dieser Abhandlung angegebenen experimentellen Daten zeigen, dass Tetrabromkohlenstoff bei allen Drucken ein „enantiotroper" Stoff bleibt, dessen unterhalb des Umwandlungspunktes beständige Modifikation nicht zum Schmelzen gebracht werden kann, und dass $\alpha\beta$-Bibrompropionsäure bei allen Drucken ein „monotroper" Stoff bleibt, indem die unbeständige Modifikation bei allen Drucken unbeständig ist. Es bleibt daher eine offene Frage, ob die von Ostwald und Schaum für das Nichtvorhandensein eines bestimmten Umwandlungspunktes bei monotropen Stoffen gegebene Erklärung die richtige ist oder nicht. Und der Folgerung aus dieser Theorie, dass ein monotroper Stoff durch Druck in einen enantiotropen verwandelt werden könnte, die, wenn sie zuträfe, gleichzeitig die Richtigkeit der Theorie beweisen würde, steht das Verhalten der Schmelzpunktskurven von $\alpha\beta$-Bibrompropionsäure entgegen.

Die Bestimmung der Schmelzpunktskurven der beiden Modifikationen der $\alpha\beta$-Bibrompropionssäure ist auch in einer andern Hinsicht von Interesse. Allgemein muss angenommen werden, dass eine Beziehung irgend welcher Art zwischen den physikalischen Konstanten polymorpher Modifikationen besteht, wenn diese aus denselben Molekülen der flüssigen Phase gebildet werden, und, wie gezeigt werden wird, deuten auch die oben wiedergegebenen Messungen auf das Bestehen einer solchen Beziehung hin. Bis zu einem gewissen Grade können Schlussfolgerungen sogar über die Natur dieser Beziehung gezogen werden, aber da dieser Fall nur ein einziger ist — der einzige, der bisher untersucht worden ist —, könnte die beobachtete Beziehung natürlich von einem eigenartigen Zufall herrühren, obgleich dies nicht wahrscheinlich ist, und die folgende Erörterung wird daher mit allem Vorbehalt angestellt.

Die beiden Schmelzpunktskurven sind vollkommen gerade Linien, innerhalb der Grenzen, die durch die Genauigkeit der Messungen gesetzt sind. Die obere ist über ein Druckbereich von 1060 kg/qcm verfolgt worden, die untere über ein solches von 1330 kg/qcm. Würden wir diese Schmelzpunktskurven in der Figur nach den negativen Drucken zu fortführen, so würden wir finden, dass sie sich bei einem

[1]) „Die heterogenen Gleichgewichte", I, Seite 160.

Druckwert von ungefähr —17000 kg/qcm und bei einer Temperatur zwischen —270 und —280°, d. h. beim absoluten Nullpunkt, schneiden. Die hieraus zu ziehende Schlussfolgerung ist, dass der Unterschied zwischen den absoluten Schmelzpunkten der beiden Modifikationen bei einem beliebigen Druck ähnlich dem Unterschied der absoluten Schmelzpunkte bei gewöhnlichem Druck ist, so dass die Schmelzpunktswerte beim absoluten Nullpunkt gegen den Einheitswert konvergieren.

Wenn wir weiter nach der Ursache dieser Beziehung fragen, finden wir; dass die Richtung der Schmelzpunktskurve bestimmt wird durch das Produkt aus dem absoluten Schmelzpunkt und dem Quotienten, der gegeben ist durch die Volumänderung beim Schmelzpunkt, dividiert durch die latente Kristallisationswärme in der Clapeyronschen Formel für die Änderung des Schmelzpunktes durch den Druck. Wenn das Verhältnis zwischen den absoluten Schmelzpunkten zweier kristallinischer Formen bei allen Temperaturen konstant bleibt, und die Schmelzpunktswerte beim absoluten Nullpunkt gegen den Einheitswert konvergieren, wie in diesem Falle, so ist es notwendig, dass das Verhältnis zwischen diesen Quotienten in der Clapeyronschen Formel ebenfalls bei allen Temperaturen konstant bleibt, und dass die Absolutwerte der Quotienten selbst gleichfalls beim absoluten Nullpunkt gegen den Einheitswert konvergieren. Bisher ist nichts über die absoluten Werte, der Faktoren, die in diesen Quotienten in der Clapeyronschen Formel eingehen, und über die absolute Änderung dieser Faktoren mit sich ändernder Temperatur bekannt, aber die Tatsache, dass ein Volumfaktor sowohl wie ein Wärmefaktor bei beiden Modifikationen durch Druck auf ähnliche Weise beeinflusst wird, ist von erheblichem Interesse.

Die Änderungen der latenten Kristallisationswärmen müssen von den Änderungen der spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und der Kristalle abhängen, und diesen Änderungen entsprechen wahrscheinlich auch die Änderungen der latenten Umwandlungswärme zwischen den beiden Modifikationen. Die Volumänderungen hinwieder müssen von der Kompressibilität der Flüssigkeit und der Kristalle abhängen. Die Durchschneidung der Schmelzpunktskurven beim absoluten Nullpunkt weist somit auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass die Werte aller dieser Eigenschaften für beide Modifikationen beim absoluten Nullpunkt gegen den Einheitswert konvergieren.

Es genüge hier, kurz darauf hinzuweisen, dass dies für die Energiefaktoren dasjenige ist, was das Nernstsche Wärmetheorem verlangt, und dass die andern Faktoren wiederum diejenigen sind, die nach der

Lindemannschen Formel die „molekulare Frequenz“ der Atome bestimmen. Es erweist sich deshalb als wahrscheinlich, dass die Beziehung zwischen der „molekularen Frequenz“ der beiden kristallinischen Formen die ganze Beziehung zwischen den physikalischen Konstanten der einen Form im Vergleich mit denjenigen der andern bestimmt.

Als ein allgemeines Ergebnis der Durchschneidung der Schmelzpunktskurven beim absoluten Nullpunkt finden wir demnach, dass die physikalischen Eigenschaften der beiden Modifikationen — die sich offenbar wie zwei gesonderte kristallinische Stoffe verhalten — beim Erniedrigen der absoluten Temperatur sich allmählich und in ähnlicher Weise ändern und beim Tripelpunkt, dem absoluten Nullpunkt, identish werden würden, welch letzterer Punkt somit auch einen „kritischen Punkt“ zwischen diesen beiden Modifikationen der $\alpha\beta$-Bibrompropionsäure darstellen würde.

Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr.

Nach Versuchen von **K. Neundlinger.**

Mitgeteilt von

A. Gutbier.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 4. 13.)

I. Einleitung.

Die Katalyse des Hydrazins ist bisher von S. Tanatar[1]) und von A. Purgotti und L. Zanichelli[2]) studiert worden.

Tanatars Versuchsergebnisse sind folgende:

1. Hydrazinsulfat in heisser wässeriger Lösung wird unter der Einwirkung von Platinschwarz schnell nach:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2 \tag{1}$$

katalysiert.

2. Die katalytische Zersetzung des freien Hydrazins in Gegenwart von Platin verläuft wesentlich anders: wenn nämlich Hydrazinsulfat durch Baryumhydroxyd so zersetzt wird, dass ein möglichst geringer Überschuss an letzterem in der Lösung verbleibt, so erfolgt die Katalyse nach:

$$2\,N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2\,, \tag{2}$$

während in Gegenwart von Natriumhydroxyd die Zersetzung nach:

$$3\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2 \tag{3}$$

verläuft.

3. Es lässt sich kein Anhalt dafür finden, dass Hydrazin direkt in Stickstoff und Wasserstoff zerfällt.

Purgotti und Zanichelli fanden hauptsächlich folgendes:

1. Bei längerer Einwirkung verliert Platinschwarz bei der Katalyse des Hydrazinsulfats allmählich, vor allem infolge der erhöhten Temperatur, sein Katalysierungsvermögen und erlangt es weder beim Abkühlen, noch beim Entfernen der Reaktionsprodukte wieder, wenn es nicht mit Luft in Berührung kommt; wird es dagegen gewaschen und

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 475 (1902); **41**, 37 (1902).

[2]) Gazz. chim. ital. **34**, I, 57 (1904).

an der Luft getrocknet, so wird es wieder aktiv. Es verliert seine Aktivität, wenn es längere Zeit mit reinem Wasser gekocht oder im Wasserstoffstrome erhitzt und beim Abkühlen vor der Berührung mit Luft geschützt wird.

2. Die Aktivität des Platins ist um so grösser, je feiner es verteilt ist. Sie ist dem vom Platin okkludierten Sauerstoff zuzuschreiben; ein gegenüber Hydrazinsulfat inaktives Platinschwarz zeigte gegen Wasserstoffperoxyd und Hydroxylamin energische Aktivität, ohne dass es durch die Einwirkung dieser Substanzen Aktivität gegenüber Hydrazinsulfat wieder erlangte.

3. Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Hydrazinsulfats steigt ziemlich proportional mit der Zunahme der Platinmenge an; auch nimmt, allerdings nicht so regelmässig, die Geschwindigkeit der Zersetzung mit der Stärke der Konzentration zu.

Bei meinen Untersuchungen über die Platinmetalle hatte ich ein recht merkwürdiges Verhalten dieser Metalle in ihren verschiedenen Formen gegen Hydrazinhydrat und Hydrazinsalze so oft und in solcher Verschiedenheit beobachtet, dass es mir der Mühe wert und interessant genug erschien, diese Reaktionen einmal eingehender untersuchen zu lassen. Herr Dr. K. Neundlinger hat sich dem ersten Teile dieser Aufgabe unterzogen, indem er das Verhalten von Platinmohr gegen Hydrazinhydrat unter den verschiedensten Bedingungen studiert hat. Über die hauptsächlichsten Ergebnisse dieser seiner ausgedehnten Experimentaluntersuchung zu berichten, ist der Zweck der folgenden Zeilen.

II. Vorversuche.

Bei der ganzen Anlage der Untersuchung war es unbedingt nötig, zunächst einmal zu wissen, ob die Versuchsergebnisse, die Tanatar bei der katalytischen Zersetzung des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd erhalten hatte, sich reproduzieren lassen würden. Infolgedessen wurden Vorversuche unter ziemlichst genauer Einhaltung seiner Vorschriften ausgeführt, und diese lieferten ein überraschendes Ergebnis: Das entwickelte Gas enthielt wohl in allen Fällen Wasserstoff und Stickstoff, der Gehalt an Wasserstoff betrug aber niemals 50 %, wie Tanatar fand, sondern war immer geringer und bei den verschiedenen Versuchen verschieden hoch; das Verhältnis: Mole N_2H_4 : Mole Gas entsprach keiner der drei von Tanatar aufgestellten Gleichungen. Aus den Resultaten (Tabelle 1) geht hervor, dass die Reaktion nicht quantitativ nach Gleichung (2) verlaufen war, sondern dass ein Teil des Hydrazins sich nur in Stickstoff und Ammoniak zersetzt hatte.

Tabelle 1.

Vorversuch Nr.	g zersetztes N_2H_4	ccm Gas	Darin $^0/_0 H_2$	Mole N_2H_4 : Gas
1	0·035	13·0	28·0	3 : 1·6
2	0·054	25·5	35·1	3 : 1·9
3	0·035	20·5	45·0	3 : 2·5

Da alle Versuche unter sonst gleichen Bedingungen ausgeführt waren, lag die Vermutung nahe, dass diese abweichenden Resultate auf die Gegenwart des Baryumhydroxyds zurückzuführen seien. Da die Menge des vorhandenen Baryumhydroxyds vor der Zersetzung der Lösung bestimmt worden war, konnte eine Beziehung aufgestellt werden.

Das erste Ergebnis (Tabelle 2) war: Der Prozentgehalt des bei der Katalyse entwickelten Gases ist abhängig von der Menge des Überschusses an Baryumhydroxyd; er wächst mit steigendem Gehalte der Flüssigkeit an Baryumhydroxyd, ohne diesem proportional zu sein.

Tabelle 2.

Vorversuch Nr.	Teile $Ba(OH)_2$ auf 1 Teil N_2H_4	$^0/_0$ H_2	Mole N_2H_4 : Gas
1	0·25	28·0	3 : 1·6
2	0·34	35·1	3 : 1·9
3	0·7	45·0	3 : 2·5

Wie ersichtlich, war bei diesen Vorversuchen der Überschuss an Baryumhydroxyd verhältnismässig gross; doch lässt sich erkennen, dass bei Tanatars Versuchen, die zu einem Gehalte von 50 $^0/_0$ Wasserstoff führten, der Überschuss noch weit bedeutender gewesen sein muss[1]).

Die Vorversuche wurden auch noch auf reines Hydrazinhydrat ausgedehnt. Als dieses in entsprechender Verdünnung durch Platinmohr katalytisch zersetzt wurde, erwies sich das entwickelte Gas als reiner Stickstoff, und das Verhältnis: Mole N_2H_4 : Mole Gas betrug jetzt fast genau 3 : 1 (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Vorversuch Nr.	g zersetztes N_2H_4	ccm Gas	Mole N_2H_4	Mole N_2	Mole $N_2H_4 : N_2$
8	0·663	179	0·0207	0·0076	3 : 1·05
9	0·317	73·6	0·0100	0·0033	3 : 0·99
10[2])	0·287	68	0·0089	0·0030	3 : 1·01

[1]) Vgl. die entsprechenden Hauptversuche Nr. 48 und 62.

[2]) Doppelte Konzentration.

Das zweite Ergebnis also war: **Reines Hydrazin zerfällt unter dem Einfluss von Platinmohr ganz genau wie Hydrazinsulfat nach Gleichung (1).** Das Auftreten von Wasserstoff ist daher ausschliesslich auf die gleichzeitige Anwesenheit von Baryumhydroxyd zurückzuführen, das bei Tanatars Arbeitsweise immer im Überschusse vorhanden ist.

III. Hauptversuche.

A. Allgemeines.

Durch die Vorversuche waren Tanatars Befunde als ganz zufällige Ergebnisse erkannt worden, die nur unter ganz besondern Umständen zu erhalten sind.

Es war nun zunächst die Katalyse des freien Hydrazins zu untersuchen und die Zersetzungsgeschwindigkeit zu messen.

Als Ausgangsmaterial, auf dessen Reinheit der grösste Wert gelegt werden musste, wurde das reine Hydrazinhydrat von Kahlbaum benutzt, das nur verdünnt zu werden brauchte. Das Originalpräparat erwies sich beim Aufbewahren als sehr beständig, während die daraus bereitete wässerige Lösung sich langsam zersetzte: der Titer einer $^1/_{10}$-norm. Lösung nahm täglich um ungefähr 0·5 % ab. Weiter wurde deutlich beobachtet, dass Hydrazinhydratlösung Glas angreift, eine Erscheinung, die sich bei dieser Untersuchung unangenehm bemerkbar machte.

Zur Bestimmung des Hydrazins diente das oxydimetrische Verfahren von Julius Petersen[1]); der Permanganatüberschuss wurde mit $^1/_{10}$-norm. Oxalsäure zurückgemessen. Diese Methode liefert sehr zufriedenstellende Werte[2]).

B. Apparatur und Ausführung der Versuche.

Für die vorliegende Untersuchung sind verschiedene Apparate konstruiert und benutzt worden. Einerseits bereitete das unter Luftabschluss zu bewerkstelligende Einwerfen des Platins zunächst relativ grosse Schwierigkeiten; anderseits wurde bald erkannt, dass Gummiverschlüsse, die der erste Apparat trug, bei der Temperatur, bei der wir arbeiten mussten, von Hydrazin ziemlich schnell angegriffen werden, so dass

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 5, 3 (1894).

[2]) Zur Prüfung wurde eine frisch bereitete Hydrazinhydratlösung mit 3·309 g N_2H_4 im Liter analysiert. Gefunden wurden im Mittel in je 10 ccm 0·0329 g N_2H_4, während die Titration mit $^1/_{10}$-norm. Salzsäure einen Gehalt von 0·03288 g N_2H_4 in 10 ccm ergab.

nur mit einer vollständig aus Glas gefertigten Apparatur gearbeitet werden konnte. Am besten bewährt haben sich die beiden Apparate II und III, die mit einigen Worten beschrieben werden sollen.

Apparat II (Fig. 1) bestand aus einem 200 ccm fassenden Jenaer Glaskolben, der bis zur Marke mit der Lösung angefüllt wurde, und in dessen Hals ein Glasstopfen eingeschliffen war. Der Stopfen trug einerseits das Gasableitungsrohr, das zur Hempelbürette führte, anderseits ein durch einen gewöhnlichen Glashahn mit weiter Bohrung verschliessbares, kalibriertes Trichterrohr. In dieses Gefäss wurde das Platin gebracht; es setzte sich unter Wasser schnell zu Boden. Da während des Versuchs im Kolben ein etwas niedrigerer Druck herrschte, konnte das Platin durch Öffnen des Hahns mit dem Wasser hineingespült werden. Nach Beendigung des Versuchs liess man Wasser durch das Trichterrohr eintreten, um den Gasrest quantitativ in die Bürette überzuführen.

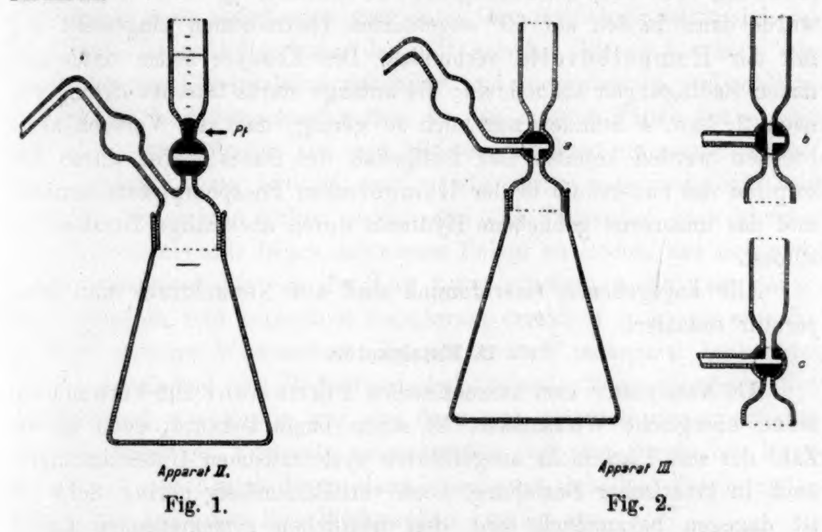


Fig. 1. Fig. 2.

Apparat III (Fig. 2) wurde immer benutzt, wenn Wasserstoff im Gase anwesend war. Er war mit einem Dreiwegehahn ausgestattet, der die Ausführung aller notwendigen Operationen wesentlich erleichterte. Der Kolben wurde in diesen Fällen bis oben und auch das Gasableitungsrohr mit Wasser gefüllt. Wenn die Temperatur von 90° erreicht war, wurde das Platin in einem winzig kleinen Näpfchen eingesetzt, und der obere Teil des Apparats bei Hahnstellung *b* sofort aufgesetzt. Die Flüssigkeit stieg dann gerade bis zum Hahn, der nun sogleich in Stellung *a* gebracht wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde durch

Einfliessenlassen von Wasser bei Hahnstellung *c* der Gasrest in die Bürette vollständig übergeführt.

Die Apparate waren vor dem Gebrauche ergiebig ausgedämpft worden. Alle Korrekturen, deren Anbringung nötig war, wurden durch zahlreiche blinde Versuche aufs genaueste ermittelt.

Die Versuche wurden alle, soweit nicht besonders angegeben, im Ostwaldschen Thermostaten bei 90° ausgeführt. Um ein Verdunsten des Wassers im Thermostaten zu verringern, war es mit einer Schicht von dickflüssigem Öle übergossen. Die für jeden Versuch angewandte Menge des Hydrazins betrug bei den ersten Versuchen ungefähr $^1/_{100}$ Mol, später genau $^1/_{100}$ Mol und lieferte, wenn vollständig zersetzt, 75 ccm Stickstoff (0°; 760 mm). Durch Titration der frisch bereiteten Hydrazinhydratlösung wurde deren Gehalt vor jedem Versuche ermittelt und die erforderliche Menge in dem Zersetzungskolben mit Wasser bis zur Marke (200 ccm) verdünnt; die Flüssigkeit war demnach $^1/_{20}$-norm. Der Kolben wurde dann in den auf 90° angeheizten Thermostaten eingestellt und mit der Hempelbürette verbunden. Die Katalyse setzte unter normalen Bedingungen schnell ein; die anfangs starke Gasentwicklung war nach 2, bzw. 4 Stunden nur noch so gering, dass der Versuch abgebrochen werden konnte. Der Luftgehalt des Gases wurde durch Absorption des Sauerstoffs in der Hempelschen Phosphorpipette ermittelt und das unzersetzt gebliebene Hydrazin durch abermalige Titration bestimmt.

Alle angegebenen Gasvolumina sind auf Normaldruck und -temperatur reduziert.

C. Katalysator.

Als Katalysator kam ausschliesslich Platinmohr zur Verwendung. Seine energische Wirksamkeit ist schon lange bekannt, doch ist die Zahl der mit Platinmohr ausgeführten systematischen Untersuchungen, auch in kinetischer Beziehung, noch verhältnismässig gering. Sehr gut ist dagegen bekanntlich dank den trefflichen systematischen Untersuchungen G. Bredigs und seiner Schüler die Wirksamkeit und Kinetik von kolloidem Platin untersucht, das den besonders grossen Vorteil bietet, sich immer wieder von fast gleichem Wirkungsgrade bereiten zu lassen. Anders bei Platinmohr. Wir beobachteten hier Erscheinungen, wie sie Purgotti und Zanichelli für Platinschwarz beschrieben haben, u. a. die, dass unter Luftabschluss oder in einer Atmosphäre von Wasserstoff bereitetes und aufgehobenes Platinmohr sich durch grosse Inaktivität auszeichnet, fanden aber noch andere merkwürdige Eigenschaften von Platinmohr auf. Obwohl immer nach einem und demselben Verfahren

dargestellt, zeigten die einzelnen Präparate grosse Schwankungen in ihrer Wirksamkeit; trotz aller Bemühungen bekam man nur ganz zufällig Platinmohr, das sich durch eine hervorragende Aktivität Hydrazin gegenüber auszeichnete und daher zu den Versuchen besonders geeignet war. Die schwache Wirksamkeit gewisser Präparate konnte keinesfalls durch eine lähmende Wirkung von Verunreinigungen hervorgerufen sein, denn das Platin selbst war chemisch rein[1]) und wurde vor jeder Neudarstellung von Platinmohr erst in Ammoniumhexachloroplatinat übergeführt; dieses zersetzte man im Wasserstoffstrome, worauf das schwammförmige Metall gewaschen und folgendermassen in Platinmohr verwandelt wurde. Man dampfte die Lösung des Materials in Königswasser auf dem Wasserbade ein, rauchte den Rückstand mehrmals mit Salzsäure ab und nahm ihn schliesslich mit verdünnter Salzsäure auf. Das Filtrat wurde mit festem Natriumcarbonat neutralisiert und dann tropfenweise mit einer verdünnten Hydrazinhydratlösung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst braun, dann tiefschwarz, und unter Gasentwicklung setzte sich das Platin als feines Pulver ab, das mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion dekantiert und ausgewaschen und schliesslich an der Luft getrocknet wurde. In den meisten Fällen schied sich das Platin etwas flockig aus und bildete getrocknet ein grauschwarzes, feines Pulver; seine Aktivität war mässig stark, manchmal sogar sehr schwach. In einigen Fällen jedoch fiel das Platin bei ganz gleicher Arbeitsweise als sehr feines, schwarzes Pulver zu Boden, das sich nicht mehr zusammenballte, an der Luft unter schwachem Knistern Sauerstoff aufnahm und getrocknet tiefschwarz erschien; es zeigte eine bedeutend stärkere Wirksamkeit. Es wurde auch manchmal beobachtet, dass das während der Reduktion niederfallende Platin zunächst tiefschwarz und staubförmig war und dann sich plötzlich zusammenballte. Die verschiedenen Präparate unterschieden sich also durch ihre Korngrösse und sicher auch durch einen bestimmten Gehalt an Platinoxyden, durch den besonders ihre Wirksamkeit bedingt ist.

Tabelle 4 veranschaulicht, wie verschieden die Wirksamkeit der einzelnen Präparate war.

Pt_1, das am stärksten wirksam war, zeigte eine besondere Eigentümlichkeit. Es war zunächst nicht wirksamer als Pt_2 oder Pt_3; bei jedem weitern Versuche stieg jedoch seine Aktivität stark an, so dass sie nach dem neunten Versuche — nach einer Zeit von 14 Tagen — ungefähr 25 mal grösser war als anfangs; dann blieb sie konstant.

---

[1]) Von Atomgewichtsbestimmungen herrührendes Material.

Tabelle 4.

0·1 g Platin	Zeit für den halben Umsatz	nach 2 Stdn. zersetzt % N_2H_4
Pt_a	30 Minuten	92
Pt_b	120 „	50
Pt_1	6 „	93
Pt_2	62 „	63·5
Pt_3	60 „	60·7
Pt_4	—	36·7
Pt_5	—	53
Pt_6	—	46
Pt_7	—	60
Pt_8	—	20

Weiter wurde noch beobachtet, dass Platinmohr durch Erwärmen schon auf 100° seine Wirksamkeit fast ganz einbüsst; es zersetzt dann nur noch wenige Prozent Hydrazin.

Zu den Versuchen nahm man immer — ausgenommen natürlich diejenigen, bei denen der Einfluss der Platinkonzentration untersucht wurde — 0·1 g Platinmohr in Anwendung.

D. Die Katalyse des Hydrazins.

Die Hauptversuche bestätigten das Ergebnis der Vorversuche, nämlich, dass die Reaktion quantitativ nach:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$

verläuft. Die Parallelversuche, die immer zur Kontrolle ausgeführt werden mussten, gaben gut übereinstimmende Werte; die Abweichungen betrugen höchstens 2%, so dass die durch die Versuchsanordnung bedingten Fehler das Bild der Zersetzung kaum beeinflussten. Das Verhältnis der Mole zersetzten Hydrazins zu den Molen gebildeten Stickstoffs zeigte — auch bei verschiedener Konzentration des Hydrazins — fast immer den theoretischen Wert 3 : 1.

Ein Bild von unserer Arbeitsweise geben die Tabellen 5 und 6.

Tabelle 5.

	Versuch Nr. 1	2
Die Lösung enthielt	0·330 g N_2H_4	0·1 g Pt
ccm verdrängte Luft, a	7·4	7·5
ccm Volumen nach 2 Stunden, b	85·4	83·5
ccm Gesamtvolumen, c	98·5	96
ccm O_2 absorbiert	4·3	4·2
Daraus ccm Luft	21	20·5
ccm $N_2 = b - a$	78	76

	Versuch Nr. 1	2
ccm N_2 = c — Luft	77·5 [1])	75·5 [2])
g unzersetztes N_2H_4	0·031	0·032
g zersetztes N_2H_4	0·299	0·298
% zersetztes N_2H_4	90·6	90·3
Mole zersetztes N_2H_4	0·00934	0·00928
g N_2	0·0875	0·0856
Mole N_2	0·00312	0·00305
Mole N_2H_4 : Mole N_2	0·00934 : 0·00312	0·00928 : 0·00305
also	3 : 1	3 : 0·99

Tabelle 6.

Zeit in Min.	Versuch Nr. 1 ccm Gas	2 ccm Gas	g zersetztes N_2H_4	% zersetztes N_2H_4
1	14·5	14	0·055	17
3	31	30	0·119	33
5	39·5	37·5	0·151	46
10	55·5	52	0·210	64
20	66	64	0·253	77
45	72·5	70·5	0·278	84
60	74·5	72·5	0·286	86·4
120	78	77	0·299	90·6

Die Zusammenstellung weiterer Versuche (Tabelle 7) zeigt in allen Fällen durchaus befriedigende Resultate.

Tabelle 7.

Versuch Nr.	zersetzt Mole N_2H_4	gebildet Mole N_2	Mole N_2H_4 : N_2
3	0·00700	0·00238	3 : 1·02
4	0·00685	0·00230	3 : 1
5	0·00400	0·00135	3 : 0·99
	Doppelte Konzentration.		
6	0·00922	0·00307	3 : 0·99
7	0·00934	0·00310	3 : 0·99

Tabelle 8.

Versuch Nr.	Zeit für den Umsatz der Hälfte in Minuten	zersetzt % N_2H_4
6	17	92
10	12	91
11	12	90·6
12	10	91
1	6	90·6
2	6	90·3
13	3	93

[1]) 20°; 735 mm.
[2]) 18°; 735 mm.

Die Versuche lehrten nun auch, dass es nicht möglich ist, das gesamte Hydrazin zu zersetzen. Das Maximum der zersetzten Menge beträgt ungefähr 93% (Tabelle 8) und wird auch durch Vergrösserung der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion nicht überschritten (vgl. S. 215ff.).

Ein Bild von dem Verlaufe der Zersetzung bei diesen Versuchen gibt Fig. 3.

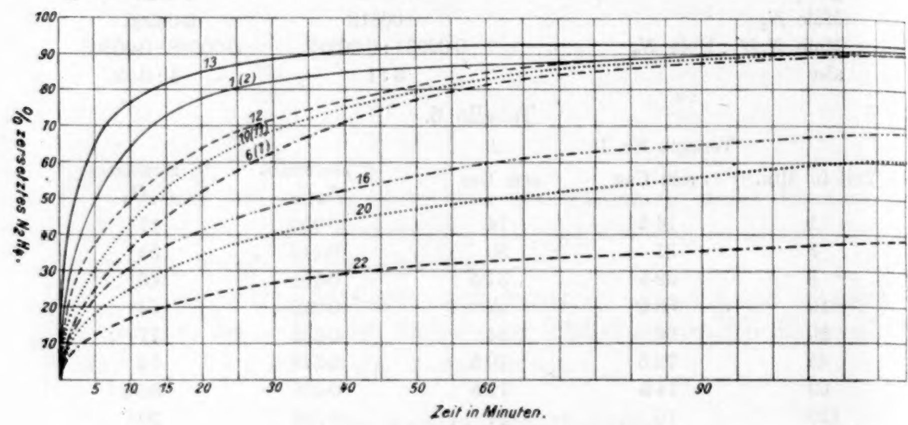


Fig. 3.

Wasserstoff konnte in dem unter diesen Bedingungen entwickelten Gase niemals nachgewiesen werden, und die gute Übereinstimmung der gefundenen Werte für $N_2H_4 : N_2$ mit dem theoretischen 3 : 1 liess schon darauf schliessen, dass die Katalyse nach Gleichung (1) ohne jegliche Nebenreaktionen verläuft. Trotzdem wurde noch besonders untersucht, ob sich nicht etwa Stickoxydul gebildet habe, das ja bekanntlich bei der Katalyse und bei der Elektrolyse von Hydroxylamin[1]) nachgewiesen worden ist. Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche zeigten aber, dass Bildung dieses Stoffs nicht stattfindet. Das Volumen des über Quecksilber aufgefangenen Gases (Versuch Nr. 8, Tabelle 9) war genau das gleiche wie das über Wasser gesammelte (Versuch Nr. 9, Tabelle 10).

Tabelle 9.

Versuch Nr. 8.

Zeit in Minuten	ccm Gas über *Hg*	zersetzt g N_2H_4	zersetzt % N_2H_4
1	5	0·019	6
2	7	0·027	8·4
5	11	0·042	13
10	15	0·057	18
15	19	0·073	22·8

[1]) Tanatar, loc. cit.

Zeit in Minuten	ccm Gas über *Hg*	zersetzt g N_2H_4	zersetzt % N_2H_4
30	29	0·111	34·8
60	40	0·154	48
90	48	0·185	57·6
120	53	0·204	63

$$N_2 = b - a = 53 \text{ ccm};$$
$$N_2 = c - \text{Luft} = 52{\cdot}2 \text{ ccm};$$
$$\text{Mole } N_2H_4 : N_2 = 0{\cdot}00636 : 0{\cdot}00212 = 3:1.$$

Tabelle 10.

Versuch Nr. 9.

Zeit in Minuten	ccm Gas über H_2O	zersetzt g N_2H_4	zersetzt % N_2H_4
1	5	0·018	5·7
3	8·5	0·031	10
5	10·5	0·039	12
10	15	0·055	17·2
15	19	0·070	22
30	28	0·103	32
60	41·5	0·152	47
120	55·5	0·204	63·5

$$N_2 = b - a = 55{\cdot}5 \text{ ccm};$$
$$N_2 = c - \text{Luft} = 54{\cdot}7 \text{ ccm};$$
$$\text{Mole } N_2H_4 : N_2 = 0{\cdot}00636 : 0{\cdot}00217 = 3:1{\cdot}02.$$

Das entwickelte Gas war also reiner Stickstoff, und die Zersetzung hatte sich quantitativ nach Gleichung (1) vollzogen.

E. Kinetik der Zersetzung des Hydrazins.

Es war vorauszusehen, dass die Kinetik des Platinmohrs sich weit komplizierter erweisen würde als die des kolloiden Platins. Platinmohr ist kolloidem Platin gegenüber ein viel zu inhomogenes Gebilde, und dann zeigten ja auch, wie schon erwähnt, die immer nach gleichem Verfahren bereiteten einzelnen Präparate starke Unterschiede in der Wirksamkeit. Um ein treffendes Bild von der Zersetzungsgeschwindigkeit zu erhalten, waren vor allen Dingen jegliche Nebenreaktionen auszuschalten, und wenn es gelang, alle Versuche in befriedigender Weise zu reproduzieren, konnten sich unzweideutige Resultate ergeben. Nach mancherlei Verbesserungen in der Ausführung und bei einiger Übung ist das denn auch erreicht worden.

Zur Messung der Geschwindigkeit benutzten wir die nach bestimmten Zeiten entwickelte Menge Gas, die an der Bürette abgelesen

wurde. Da diese Grösse aber zu sehr von Temperatur und Druck abhängig war, wurde sie in Gramm zersetztes Hydrazin umgerechnet[1]).

Da sich bei einer Reaktion:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$

drei Moleküle zu gleicher Zeit an der Umsetzung beteiligen, so müsste die Reaktionsgeschwindigkeit der einer trimolekularen Reaktion folgen, deren Geschwindigkeit durch:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a-x)^3$$

bestimmt ist. Nun sind aber bekanntlich Reaktionen dritter Ordnung schon sehr selten, und bis jetzt sind erst von A. A. Noyes und seinen Mitarbeitern[2]) die Umsetzung zwischen Ferri- und Stannochlorid nach:

$$2\,FeCl_3 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4$$

die Reduktion von Kaliumchlorat durch Ferrochlorid und die von Silbersalzen durch Natriumformiat als solche definiert worden. Andere derartige Reaktionen, wie die Katalyse des Knallgases, verlaufen nach einem einfachern Schema. Infolgedessen sind bei den folgenden Versuchen die Konstanten sowohl für die mono-, als di- und trimolekulare Reaktionen, und zwar nach:

$$K_1 = \frac{1}{t}\cdot\ln\frac{a}{a-x}\ ^{3)},$$

$$K_2 = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{a-x}-\frac{1}{a}\right),$$

$$K_3 = \frac{1}{2t}\left(\frac{1}{(a-x)^2}-\frac{1}{a^2}\right)$$

berechnet worden.

Eine grosse Reihe von Versuchen ist mit den einzelnen Präparaten von Platinmohr und mit verschiedenen Mengen desselben angestellt worden. Diese grosse Versuchsanzahl war nötig, denn es zeigte sich bald, dass die gewonnenen Resultate ein sehr unübersichtliches und nur schwierig zu deutendes Bild gaben.

Das erste Ergebnis war, dass keines der einfachen Schemata auf die Katalyse des Hydrazins anzuwenden ist (vgl. Übersichtstabelle 26).

---

[1]) In den Tabellen steht die tausendfache Grösse $x\,.\,10^3$.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **16**, **546** (1895); **22**, 210 (1897); **27**, **579** (1898).

[3]) An Stelle des natürlichen Logarithmus wurde in den Tabellen immer der Briggsche angewendet.

Konstanten für eine Reaktion erster Ordnung waren in einem Falle vorhanden (Versuch Nr. 13); in den andern fielen sie ausnahmslos. Konstanten zweiter Ordnung zeigten in einigen Fällen (Versuch Nr. 1, 10, 12, 14) gute Werte, wenn die Reaktion sehr schnell verlief. Bei den meisten Versuchen aber, wenn die Zersetzung sich mässig schnell vollzog, versagten auch diese, und ebenso gaben die Konstanten dritter Ordnung zu stark fallende Werte. Eine Reaktion dritter Ordnung war demnach ausgeschlossen.

Das zweite Ergebnis war, dass der Verlauf der Konstanten bei den verschiedenen Präparaten von Platinmohr gleich war. Versuche mit schwach und mit äusserst stark wirkendem Platinmohr — im letztern Falle wurde eine geringere Menge des Katalysators zugesetzt — ergaben für die verschiedenen Konstanten dasselbe Bild. Das ist besonders aus Tabelle 11 ersichtlich.

Tabelle 11.

Versuch Nr.	g Platinmohr	K_3 fällt von	zersetzt % N_2H_4
17	0·05, sehr stark wirksam	0·53 bis 0·35	68
18	0·1, grau	0·61 „ 0·27	63·5
19	0·1, „	0·61 „ 0·27	63·5
20	0·1, schwarz	0·74 „ 0·22	61
21	0·1, „	0·74 „ 0·22	61

Das dritte Ergebnis war, dass sich der Verlauf der Konstanten vor allem als abhängig von der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion erwies. Um ein besseres Mass dafür zu haben, nahmen wir dazu die Zeit, welche zur Zersetzung der Hälfte des vorhandenen Hydrazins nötig ist. Je grösser die Anfangsgeschwindigkeit, d. h. je kleiner die Zeit für den halben Umsatz, desto mehr nähern sich die Konstanten denen einer Reaktion erster Ordnung. Beträgt diese Zeit 5—25 Minuten, so sind die Werte für K_3 konstant; für Zeiten über 60 Minuten zeigen auch die Konstanten dritter Ordnung stark fallende Werte.

Die Versuchsergebnisse sind in den folgenden Tabellen 12—25 nach diesen Gesichtspunkten geordnet; in Tabelle 26 ist die nötige Übersicht über die Resultate gegeben. In diesen Tabellen bedeutet: M = Platinpräparat, a = Anfangskonzentration des Hydrazins, $t_{a/2}$ = Zeit für den halben Umsatz, t_m = Zeit in Minuten, ccm = Volumen des entwickelten Gases, x = die nach der Zeit t_m zersetzte und $a-x$ = die zur Zeit t_m noch vorhandene Menge Hydrazin, $\%_0$, und $\%_P$ = Prozente zersetztes Hydrazin beim ersten und beim Parallelversuch.

Tabelle 12.

Versuch Nr. 13.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}332$ g. $t_{a/2} = 3$ Minuten.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$\%_v$	K_1	K_2	K_3
1	19	77	255	20·5	0·114	0·91	1·57
2·5	39	158	174	44·8	0·114	1·09	4·8
5	53	215	117	65	0·091	1·11	6·4
7·5	59	240	92	72	0·074	1·05	
10	62	252	80	76	0·061	0·95	
15	67	272	60	82	0·054	0·90	
20	69	280	52	84·5	0·040	0·82	
30	72	292	40	88		0·70	
40	73·5	298	34	90			
50	75	305	27	92			
60	76	309	23	93			

Tabelle 13.

Versuch Nr. 1; Parallelversuch Nr. 2.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}315$ g. $t_{a/2} = 6$ Minuten.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_1	K_2	K_3
1	14·5	55·5	275	17	16·4	0·080	0·613	2·01
2	23·2	88·9	241	27	25	0·068	0·556	2·00
3	31	119	211	33	34		0·57	2·22
4	36	138	192	42	40		0·51	2·08
5	39·5	151·4	178·6	46	45	0·051	0·51	2·21
6	43·2	166	164	50	49·5		0·51	2·33
7	46·5	178	151·7	54			0·51	2·44
8	49	188	142	57			0·50	2·5
10	55·5	210	120	64	60	0·044	0·53	3·01
15	62·3	239	91	72·4	70		0·53	3·7
20	66	253	77	77		0·032	0·50	4
25	68·5	263	68	80	77		0·50	
35	71	272	58	82·4	80		0·40	
45	72·5	278	52	84	82		0·36	
60	74·5	285	44	86·4	85	0·015	0·32	
120	78	299	31	90·6	90·3	0·009	0·30	

Diese ganz aussergewöhnlichen Erscheinungen lassen darauf schliessen, dass die gemessene Zersetzungsgeschwindigkeit nicht allein die des Zerfalls des Hydrazins ist. Erscheint es doch ganz ausgeschlossen, dass sich an der Reaktion einmal ein oder zwei oder drei Moleküle beteiligen. Das Fallen der Konstanten muss also seinen Grund in komplizierten Nebenerscheinungen haben. Auch ergab die Bestimmung der Reaktionsordnung, dass die Geschwindigkeit in den meisten Fällen von der Konzentration unabhängig ist, was einer monomolekularen Reaktion

Tabelle 14.

Versuch Nr. 12.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}329$ g. $t_{a/2} = 10$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_0 v$	K_1	K_2	K_3
2	15	65	264	20	0·048	0·38	1·27
5	28	125	204	38	0·042	0·38	1·00
7·5	33	144	185	43·6	0·033	0·32	1·33
10	38	166	163	50	0·030	0·31	1·41
20	49	214	115	65	0·023	0·28	1·66
30	55	231	98	70	0·017	0·24	1·58
45	59	258	71	78	0·015	0·25	2·10
60	63	281	48	85	0·014	0·23	3·5
90	67	298	31	90	0·011	0·32	
120	69	302	27	91	0·009	0·32	

Tabelle 15.

Versuch Nr. 10.

$M = 0{\cdot}05$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a/2} = 12$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_0 v$	K_1	K_2	K_3
2	12	47	283	14	0·037	0·25	0·81
3	16	63	267	19		0·24	0·90
5	24·5	96	234	29	0·030	0·25	0·94
7·5	31·5	123	207	37		0·24	1·06
10	38	149	181	45	0·026	0·25	1·04
15	44	173	157	52·5		0·22	1·12
20	49·5	194	136	60	0·019	0·22	1·21
25	54	211	119	64		0·21	1·35
35	59·5	233	97	70		0·21	
45	64	251	79	76	0·014	0·22	1·6
60	71	278	52	84		0·27	
120	76·5	300	30	91	0·009	0·25	

Tabelle 16.

Versuch Nr. 11.

$M = 0{\cdot}05$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a/2} = 13$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_0 v$	K_1	K_2	K_3
2	14	54·7	275	16	0·040	0·30	0·90
3	19·5	76	254	23		0·30	1·04
5	26	101	228	30	0·032	0·27	0·99
7·5	31·5	123	207	37		0·24	0·94
10	33	141	189	43	0·024	0·23	0·94
15	44	172	158	52		0·22	1·03
20	49·5	193	136	59		0·22	1·11
25	55	215	115	65	0·018	0·23	1·31
35	61·5	240	90	72		0·23	1·61
45	65·5	252	78	76·4		0·22	1·72
60	69·5	271	58	83	0·012	0·24	2·3
90	74	289	41	87·5		0·24	3
120	76·5	299	31	90·6	0·008	0·24	4

Tabelle 17.

Versuch Nr. 6; Parallelversuch Nr. 7.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_3. $a = 0{\cdot}321$ g. $t_{a/2} = 17$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_{0v}$	$^0/_{0P}$	K_2	K_3
1	8	30·7	290·3	9·5	8	0·33	1·08
3	15	57·6	263	18	17	0·26	1·02
5	20·5	78·7	242	24·8	23·5	0·20	0·73
10	31	119	202	37	36	0·18	0·74
15	38	146	175	45·5	44	0·17	0·73
30	52	200	121	62	60	0·17	0·98
45	62	238	83	74	(70)	0·19	1·5
60	69	263	54	82	(75)	0·23	2·4
120	77	296	25	92	(85)	0·31	6

Tabelle 18.

Versuch Nr. 14.

$M = 0{\cdot}05$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a/2} = 27$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_{0v}$	K_1	K_2	K_3
2	9	33	297	10	0·023	0·17	0·50
5	16	58	272	17·6	0·017	0·13	0·43
7·5	20	73	257	22·1	0·014	0·12	0·40
10	23	84	246	25·5	0·013	0·11	0·32
15	28	102	228	31	0·011	0·09	0·33
25	43	156	174	47·2	0·011	0·11	0·48
35	51	185	145	56	0·010	0·11	0·54
45	55	200	130	60·6	0·009	0·11	0·55
60	62	225	105	68·2	0·008	0·11	0·67
120	80	291	39	88	0·008	0·18	2·3

Tabelle 19.

Versuch Nr. 15.

$M = 0{\cdot}05$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a/2} = 26$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_{0v}$	K_1	K_2	K_3
2	10·5	40	290	12	0·028	0·21	0·66
3	13·5	51	279	16	0·024	0·18	0·60
5	18	68	262	21	0·020	0·16	0·52
7·5	24	91	239	28		0·15	0·55
10	28	106	224	32		0·14	0·53
15	34	129	208	39		0·13	0·52
20	38·5	146	184	44	0·012		0·50
25	42·5	161	169	49			0·52
35	48	182	148	55		0·12	0·51
45	51·5	199	131	60			0·55
60	57·5	218	112	66	0·009	0·10	0·58
120	64·5	245	85	74	0·005	0·10	0·55

Tabelle 20.

Versuch Nr. 16a; Parallelversuch Nr. 16b.

$M = 0·025$ g Pt_1. $a = 0·330$ g. $t_{a|2} = 35$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_1	K_2	K_3
1	9	33·3	296·7	10	9	0·032	0·340	1
3	15·3	56·6	273	17	15	0·024	0·210	0·69
6	22	81·4	248·6	24·7	22		0·165	0·63
7·5	24·5	90·6	239·4	27·4	25	0·020	0·140	0·58
10	28	104	226	31·4	29	0·016	0·137	0·55
15	33·2	123	207	37·2	35		0·120	0·51
20	37	137	193	41·5	41	0·012	0·107	0·47
25	40·5	150	180	45·5	44·5		0·101	0·44
35	45	166	164	50·5	50		0·088	0·43
45	48·8	180	150	54·6	54		0·080	0·41
60	53	196	134	60	58	0·006	0·074	0·39
90	57·6	203	117	64·6	62·5		0·062	0·35
120	61	226	104	68·6	66·5	0·004	0·055	0·35

Tabelle 21.

Versuch Nr. 17.

$M = 0·1$ g Pt_1. $a = 0·330$ g. $t_{a|2} = 35$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_v$	K_1	K_2	K_3
2·5	10·5	40	290	12	0·025	0·164	0·53
5	17	65	265	20	0·019	0·148	0·50
7·5	23	87	243	26·4	0·017	0·134	0·51
10	26	99	231	30	0·015	0·130	0·48
15	30·5	116	214	35	0·012	0·110	0·42
25	39	148	182	45	0·010	0·100	0·42
35	44	167	168	50	0·008	0·09	0·41
45	47·5	179	151	54		0·08	0·38
60	51	194	136	60		0·07	0·37
120	59	225	105	68·2	0·004	0·05	0·35

Tabelle 22.

Versuch Nr. 18; Parallelversuch Nr. 19.

$M = 0·1$ g Pt_2. $a = 0·321$ g. $t_{a|2} = 62$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_1	K_2	K_3
1	5	18·4	302·6	5·7	6	0·026	0·190	0·61
3	8·5	31·3	289·7	10	11	0·015	0·110	0·37
5	10·5	38·6	282	12	12·5		0·086	0·25
10	15	55·2	266	17·2	17		0·065	0·22
15	19	70	251	22	22	0·007	0·060	0·21
30	28	103	218	32	31·5		0·042	0·19
45	35	129	192	40	39	0·005	0·047	0·19
60	41·5	152	169	47	46		0·047	0·21
120	55·5	204	117	63·5	62	0·003	0·045	0·27

Tabelle 23.

Versuch Nr. 20; Parallelversuch Nr. 21.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_3. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a|2} = 60$ Minuten.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_2	K_3
1	8	30·5	290·5	9·5	9·5	0·33	0·74
3	12	48·8	275·2	14	13	0·17	0·59
5	15·5	59·2	261·8	18·5	17	0·14	0·49
10	21	80·2	241	25	24	0·11	0·39
15	26	99	222	31	29	0·093	0·35
30	33·3	128	193	40	38	0·07	0·29
45	38·5	147	174	45·8	44	0·06	0·26
60	42	160	161	50	48	0·05	0·24
120	51	193	126	61·7	61	0·04	0·22

Tabelle 24.

Versuch Nr. 22; Parallelversuch Nr. 23.

$M = 0{\cdot}0125$ g Pt_1. $a = 0{\cdot}330$ g. $t_{a|2} = \infty$.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_1	K_2	K_3
1	5	18·6	311·4	5·6	7		0·180	0·53
3	8·8	32·8	297	10	11	0·018	0·110	0·35
7·5	12·7	47·4	282·6	14·3	14·7	0·008	0·068	0·22
10	14·5	54	276	16·4	16·6	0·007	0·059	0·19
15	17·5	65·3	264·7	20	20·1	0·005	0·050	0·17
25	21·5	80·2	250	24·3	25		0·040	0·13
35	24·5	91·4	238·6	27·6	28		0·033	0·12
45	26·2	100	230	30	31		0·030	0·11
60	28·7	107	223	32·4	33	0·003	0·024	0·09
90	31·8	116	214	35	36·3		0·016	0·07
120	34·3	128	202	38·8	38·8	0·002	0·010	0·06

Tabelle 25.

Versuch Nr. 24.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_4. $a = 0{\cdot}321$ g. $t_{a|2} = \infty$.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$\%_v$	K_2	K_3
1	2	7·5	313·5	2·3	0·080	0·23
2	3·5	13	308	4·5	0·065	0·21
5	6·5	24·3	296	7·6	0·052	0·17
10	10	37·4	283·6	11·7	0·041	0·14
15	11·5	43·3	277·7	13·5	0·033	0·11
30	16·5	61·8	259	19·2	0·025	0·08
60	23	86·1	235	26·8	0·020	0·07
90	28·5	107	214	33·3	0·017	0·06
120	31	118	203	36·7	0·015	0·05

Tabelle 26.

Versuch Nr.	$t_{a/2}$	Platin g	M	K_1	K_2	K_3
13	3	0·1	Pt_1[1])	bis 60% I. Ordnung	bis 70% Steigen, dann II. Ordnung	Starkes Steigen
1 u. 2	6	0·1	Pt_1	Fallen	bis 80% konstant	Steigen
12	10	0·1	Pt_1	"	konstant	"
10	12	0·05	Pt_1	"	"	"
11	13	0·05	Pt_1	"	"	"
6 u. 7	17	0·1	Pt_2[2])	"	"	"
14	27	0·05	Pt_1	"	"	"
15	26	0·05	Pt_1	"	"	"
16a u. 16b	35	0·025	Pt_1	"	Fallen	Fallen
17	35	0·1	Pt_1	"	"	"
18 u. 19	62	0·1	Pt_2	"	"	"
20 u. 21	60	0·1	Pt_3		"	"
22 u. 23	∞	0·0125	Pt_1	"	"	"
24	∞	0·1	Pt_4		"	"

entsprechen würde; einige Versuche — sie werden später noch besprochen werden — wiesen aber starke Abweichungen auf.

Erscheinungen ähnlicher Art sind nun schon bei andern Katalysen beobachtet worden; wir brauchen nur an den Zerfall des Schwefeltrioxyds am Quarzglas[3]) und an die Kinetik der Kontaktschwefelsäure[4]) zu erinnern. Und es wird dem nichts im Wege stehen, die bei Gaskatalysen sich abspielenden Vorgänge auch auf Katalysen in wässeriger Lösung zu übertragen. Wie bei der Reaktion:

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3$$

oder der Knallgaskatalyse handelt es sich auch in unserem Falle um eine **heterogene Katalyse**; es müssen daher auch hier Adsorptions- und Diffusionserscheinungen eine grosse Rolle spielen und die Geschwindigkeit des chemischen Vorgangs beeinflussen. So wird es auch bei der Katalyse des Hydrazins durch Platinmohr unmöglich sein, von einer bestimmten Reaktionsordnung zu sprechen; es handelt sich darum, zu entscheiden, welche Vorgänge sich beim Zerfall des Hydrazins am Platin abspielen, und mit welcher Geschwindigkeit sie verlaufen.

Was nun die chemische Reaktion anbetrifft, so ist es ziemlich unwahrscheinlich, dass sich drei Moleküle Hydrazin zu gleicher Zeit zer-

[1]) Sehr wirksam.

[2]) Ziemlich wirksam.

[3]) Max Bodenstein und Franz Kranendieck, Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 148 (1912).

[4]) Max Bodenstein und Colin G. Fink, Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 1 (1907).

setzen. Auf keinen Fall tritt eine Komplikation ein, wenn man annimmt, dass zuerst ein Zerfall von nur einem Molekül nach:

$$N_2H_4 = N_2 + 4H \quad (4)$$

stattfindet, und dass nun sogleich eine zweite Reaktion folgt, indem der Wasserstoff im Entstehungszustande nach:

$$2N_2H_4 + 4H = 4NH_3 \quad (5)$$

zwei weitere Moleküle Hydrazin zu Ammoniak reduziert. Denn das Gesamtergebnis wäre dann ebenso:

$$3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2.$$

Durch zahlreiche Beobachtungen ist bestätigt worden, dass Gasreaktionen am Platin äusserst schnell verlaufen. Nimmt man das auch für unsern Fall an, so würden die beiden nebeneinander verlaufenden Vorgänge (4) und (5) sich wohl kaum langsamer abspielen als der glatte Zerfall von gleichzeitig drei Molekülen. Eine weitere Stütze findet diese Annahme darin, dass tatsächlich bei der Katalyse des Hydrazins unter gewissen Bedingungen Wasserstoff frei wird, dass also dann Vorgang (5) mit wesentlich geringerer Geschwindigkeit verläuft, und die Reduktion nur noch teilweise stattfindet. Doch sollen diese Fälle erst weiter unten genauer beschrieben werden.

Neben dieser chemischen Reaktion bestimmen aber auch die Diffusionsvorgänge die Zersetzungsgeschwindigkeit, und um so mehr, je schneller der chemische Prozess verläuft. Für unsern Fall kann man annehmen, dass die Hydrazinmoleküle von der Konzentration c der Flüssigkeit zur Konzentration $c_1 = 0$ am Platin diffundieren, wo sie momentan zerfallen; der Wasserstoff wirkt dann reduzierend auf weitere Hydrazinmoleküle unter Bildung von Ammoniak. Der Diffusionsweg wird während der Reaktion immer grösser, da sich eine Adsorptionsschicht von Ammoniak um das Platin bildet, die erst passiert werden muss; dadurch wird eine Lähmung der Reaktionsgeschwindigkeit hervorgerufen und das Fallen der Konstanten erklärlich. Auch die Geschwindigkeit des zweiten chemischen Vorgangs, der Reduktion des Hydrazins zum Ammoniak, wird sich während des Verlaufs der Katalyse ändern, doch kann nicht von vornherein gesagt werden, nach welcher Richtung. Zu diesen Vorgängen tritt dann noch ein Abdiffundieren von Stickstoff und Ammoniak, und alle diese Erscheinungen zusammen ergeben die Reaktionsgeschwindigkeit, die gemessen wird. Es ist klar ersichtlich, dass für einen derartigen katalytischen Vorgang die gebräuchlichen Formeln nicht anwendbar sind, und dass die Kon-

stanten, wenn sie wirklich vorhanden sind, nur durch Kompensation verschiedener Umstände auftreten.

Ob diese von uns entwickelte Hypothese zur Erklärung der komplizierten Vorgänge ausreicht, werden andere Katalysen, deren Studium wir bereits in Angriff genommen haben, lehren.

F. Katalyse des Hydrazins in Gegenwart von Ammoniak.

Wie bei dem von Bodenstein und Kranendieck untersuchten Zerfalle des Schwefeltrioxyds am Quarzglas, so muss man auch hier anannehmen, dass das starke Fallen der Konstanten durch lähmende Wirkung der während der Katalyse entstehenden Zersetzungsprodukte hervorgerufen wird. Es sind daher auch einige Versuche ausgeführt worden, bei denen der Hydrazinhydratlösung vor der Katalyse bestimmte Mengen von reinem Ammoniakwasser zugesetzt wurden. Die Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 27—29 zusammengestellt.

Tabelle 27.

Versuch Nr. 34; Parallelversuch Nr. 35.

$a = 0{\cdot}321$ g. $N_2H_4 : NH_3 = 1:0$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0$ v	$^0/_0$ P	K_2
1	4	15	306	4·5	4	0·48
2	5	18·7	302	5·7	5·5	0·32
10	9·5	36	285	11	11	0·12
15	12	45	276	14	13·5	0·11
30	18	63	248	15·5	14·5	0·11
60	27	84	237	26	25·5	0·07
90	34	127	194	40	39	0·09
120	40	150	171	47	46·5	0·10

Tabelle 28.

Versuch Nr. 36; Parallelversuch Nr. 37.

$a = 0{\cdot}321$ g. $N_2H_4 : NH_3 = 1:0{\cdot}3$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0$ v	$^0/_0$ P	K_2
1	2	7·4	314	2·3	3	(0·22)
3	4·5	17	304	5	6	0·20
5	6	22	299	7	8	0·14
10	9·5	35	286	11	10·5	0·12
15	11·5	42	279	13	13·5	0·11
30	17	64	257	20	20	0·09
45	21·5	81	240	25	24	0·08
60	25·5	96	225	30	30	0·08
90	33	124	197	38	38	0·09
120	39	147	174	46	45·5	0·10

Tabelle 29.

Versuch Nr. 38.

$a = 0{\cdot}321$ g. $N_2H_4 : NH_3 = 1 : 1$.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$^0/_0$	K_3
1	3	11·2	310	3·4	0·35
3	5	18·5	303	5·5	0·20
5	7	26	295	8	0·18
10	9	33·6	288	10·3	0·11
15	11	41	280	13	0·10
30	16	60	261	18·5	0·08
60	24	90	231	28	0·075
90	30	112	209	34	0·07
120	35	132	189	41	0·07

Die Versuche lehrten also, dass kaum eine Einwirkung von vorher zugesetztem Ammoniak auf den katalytischen Vorgang oder eine Lähmung zu konstatieren ist: Die Menge des zersetzten Hydrazins betrug ohne Ammoniakzusatz 47, bzw. 46·5 $^0/_0$ (Versuch Nr. 34 und 35), bei Zusatz von $^3/_{10}$ Teilen Ammoniak 46, bzw. 45·5 $^0/_0$ (Versuch Nr. 36 und 37) und bei Zusatz von 1 Teil Ammoniak 41 $^0/_0$ (Versuch Nr. 38). Da das gleiche bei dem oben erwähnten Zerfalle des Schwefeltrioxyds stattfindet, so kann man auch in unserem Falle annehmen, dass nur die während der Katalyse in einem bestimmten stöchiometrischen Verhältnisse gebildete Menge der Zersetzungsprodukte, hier also des Ammoniaks, die Reaktionsgeschwindigkeit lähmt.

G. Katalyse des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd.

Wie schon gelegentlich der Besprechung unserer Vorversuche bemerkt wurde, sind die von Tanatar mitgeteilten Resultate nur auf die Gegenwart von Baryumhydroxyd zurückzuführen, das bei seiner Versuchsanordnung im Überschusse vorhanden war. Für die Zwecke der vorliegenden Arbeit war es nicht von Interesse, die Versuche Tanatars in der von ihm gewählten Versuchsanordnung nochmals eingehender zu wiederholen, denn seine Resultate sind, wie unsere Vorversuche zur Genüge zeigen, rein zufällige, und die von ihm gezogenen Schlüsse somit irrtümliche. Wir gingen daher sogleich einen Schritt weiter und untersuchten die katalytische Zersetzung des reinen Hydrazinhydrats durch Platinmohr in Gegenwart von Baryumhydroxyd, indem wir der Hydrazinhydratlösung von bekanntem Gehalte zunächst bestimmte Mengen von Baryumhydroxyd, dann den Katalysator zusetzten und nun die Reaktion in genau derselben Weise wie bei den früheren Versuchen vor sich gehen liessen.

Die hierbei gewonnenen Ergebnisse sind in den Tabellen 30—42 verzeichnet.

Tabelle 30.

Versuch Nr. 40; Parallelversuch Nr. 41.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}322$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	$\%\ p$	K_1	K_2	K_3
5	13	47	275	14·6	14	0·0157	0·106	0·36
10	23	83	239	25·5	25	0·0129	0·108	0·40
20	37·5	135	187	42	41	0·0118	0·112	0·50
30	48	173	149	53·7	53	0·0112	0·120	
40	56	201	121	62·4	62	0·0106	0·128	
50	61	219	103	68	69	0·0100	0·132	
60	65	234	88	72·6	73	0·0094	0·137	1·0
120	76	273	49	84·8	86	0·0086	0·144	
180	81	290	32	90	91	0·0056	0·156	

$\%\ H_2 = 0$.

Tabelle 31.

Versuch Nr. 42.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}332$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}05$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	K_1	K_2	K_3
3	10	34	298	10	0·0112	0·084	(0·185)
5	14·5	49	283	15			0·284
10	22	74	258	23	0·0090	0·077	0·269
20	28·5	96	236	30			0·208
30	35·5	119	213	37	0·0067	0·053	0·207
45	44	148	184	46			0·221
60	50·5	170	152	52·8	0·0054	0·050	
90	58	195	137	60			
120	63	212	120	66			
180	69·5	234	98	70	0·0029	0·041	0·270

$\%\ H_2$ im Mittel = 8.

Tabelle 32.

Versuch Nr. 43.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}340$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}1$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	K_2	K_3
2	9	22	318	7	0·100	0·31
5	16	42	298	12·4	0·080	0·23
15	20·5	54	286	16	0·038	0·12
25	27	66	274	19	0·030	0·09
40	32·5	86	264	25·3	0·020	0·07
50	35	93	247	27·4	0·020	0·077
60	37·5	99	241	29	0·020	0·07
120	45	119	221	35	0·013	0·05
180	50	132	208	40		
240	54	143	197	42		

$\%\ H_2$ im Mittel = 15.

Tabelle 33.

Versuch Nr. 44.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}317$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}21$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	% v	K_2	K_3
2	7·5	15	302	5	0·080	0·25
5	14	28	289	9	0·060	0·20
10	23·5	47	270	15	0·055	0·18
20	29·5	59	258	18·5	0·038	0·13
39	33·5	67	250	21	0·028	0·10
40	36·5	73	244	23	0·023	0·08
60	39	78	239	24·6	0·017	0·06
120	48	96	221	30	0·011	0·04
180	53	106	211	33		
240	57	114	203	36		

% H_2 im Mittel = 26.

Tabelle 34.

Versuch Nr. 45; Parallelversuch Nr. 46.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}317$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}5$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	% v	% p	K_1	K_2	K_3
2	4	5·5	311	2	2	0·0045	0·030	0·090
5	7	9·6	307	3	3	0·0026	0·020	0·063
20	23	32	284	10	10·5		0·018	
30	28·5	39	278	12	12			
40	33	44	273	14	14·5	0·0016	0·013	0·044
50	35	48	269	15	15·5			
60	37	51	266	16	16	0·0013		
120	43	59	258	18·5	19		0·006	0·021
180	47	65	252	20·5	20·6	0·0006		
240	49·5	68	249	21·5	21·7			

% H_2 im Mittel = 40·0 %.

Tabelle 35.

Versuch Nr. 47; Parallelversuch Nr. 48.

$M = Pt_a$. $a = 0{\cdot}311$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 1$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	% v	% p	K_2	K_3
3	8	8	303	2·6	2	0·030	0·090
10	16	16	295	5·2	5	0·018	0·050
20	24·5	24·5	286·5	8	7	0·014	0·048
30	29	29	282	9·3	9	0·011	0·038
40	32	32	279	10	10	0·009	0·031
60	35	35	276	11·2	11	0·007	0·023
120	38·5	38·5	272·5	12·3	12	0·004	0·013
180	42	42	269	13·5	14	0·002	0·009
240	43	43	268	13·8	15·5		

% H_2 im Mittel = 50·0.

Tabelle 36.

Versuch Nr. 52a; Parallelversuch Nr. 52b.

$M = Pt_b$. $a = 0·319$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	$\%\ p$	K_1	K_2	K_3
2	4·5	15	304	5	5	0·0105	0·077	0·250
3	6	20	299	6·3	6	0·0093	0·070	0·226
5	8·5	29	290	9	8			
10	13·5	46	273	14·5	14	0·0067	0·052	0·180
20	20·3	70	249	22	21			
30	25·5	87	232	25·4	25	0·0046	0·039	0·149
45	31	107	212	33	33			
60	36·5	124	195	39	39·5	0·0035	0·033	0·137
120	49	166	153	50	51			
180	57·5	199	120	62	63	0·0023		
240	62·5	215	104	67·4	68	0·0020	0·027	

$\%\ H_2 = 0$.

Tabelle 37.

Versuch Nr. 53.

$M = Pt_b$. $a = 0·340$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0·1$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	K_2	K_3
2	9	22	318	7	0·100	0·31
5	16	42	298	12·4	0·080	0·23
15	20·5	54	286	16	0·038	0·12
25	27	66	274	19	0·030	0·09
40	32·5	86	264	25·3	0·020	0·07
50	35	93	247	27·4	0·020	0·077
60	37·5	99	241	29	0·020	0·07
120	45	119	221	35	0·013	0·05
180	50	132	208	40		
240	54	143	197	42		

$\%\ H_2$ im Mittel $= 14·9$.

Tabelle 38.

Versuch Nr. 54.

$M = Pt_b$. $a = 0·317$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0·20$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%\ v$	K_2	K_3
3	8	16	301	5	0·057	0·160
10	14	28	289	9	0·031	0·100
20	22	44	273	14	0·025	0·087
30	26·5	54	263	17	0·021	0·075
40	28·5	58	259	18	0·018	0·062
60	32	65	252	20·5	0·014	0·048
120	37	75	242	24	0·008	0·030
180	40·5	82	235	26	0·006	0·023

$\%\ H_2$ im Mittel $= 24·2$.

Tabelle 39.

Versuch Nr. 55.

$M = Pt_b$. $a = 0{\cdot}340$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}25$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_2	K_3
5	9	18	322	5·6	0·033	0·100
10	15	30	310	9	0·028	0·090
20	22	44	296	13	0·022	0·069
35	24	48	294	14	0·013	0·042
45	25·5	51	289	15	0·011	0·037
60	27·5	56	284	16·5	0·009	0·031
120	30	61	279	18	0·005	0·017
180	32	66	274	19·4	0·004	0·013

$^0/_0$ H_2 im Mittel = 29·3.

Tabelle 40.

Versuch Nr. 56.

$M = Pt_b$. $a = 0{\cdot}337$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}33$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_2	K_3
5	8	14	323	4	0·025	0·078
10	13·5	23	314	7	0·021	0·067
20	19	32	305	9·6	0·015	0·049
30	22·3	38	299	11	0·012	0·040
60	24·5	42	295	12	0·007	0·022
180	27·5	47	290	14	0·003	0·009
240	28·5	48	289	14·3	0·002	0·007

$^0/_0$ H_2 im Mittel = 33·5.

Tabelle 41.

Versuch Nr. 57.

$M = Pt_b$. $a = 0{\cdot}337$ g. Teile $Ba(OH)_2 = 0{\cdot}4$.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_2	K_3
5	6	7	330	2·3	0·014	0·038
10	9	8	329	2·7	0·008	0·022
20	14·5	17	320	5·3	0·008	0·024
30	16·5	20	317	6·2	0·006	0·019
60	19	23	314	7·2	0·0036	0·011
180	20·5	25	312	7·4	0·0015	0·004

$^0/_0$ H_2 im Mittel = 35·75.

Tabelle 42.

Versuch Nr.	M	Teile $Ba(OH)_2$	Zeit in Stunden	ccm	$^0/_0 v$	$^0/_0$ H_2 im Mittel
49	Pt_a	2	6	14		56·7
50	Pt_a	2	6	13		58·1
51	Pt_a	3	6	12		59
59	Pt_c	0·1		21	20	15·3
60	Pt_c	0·25		12	8	28
61	Pt_c	0·5		8	4	39
62	Pt_c	1		7	2·5	49·5

Aus diesen Resultaten und ihrer übersichtlichen Zusammenstellung in Tabelle 43 ergibt sich, dass unter diesen Bedingungen die Katalyse tatsächlich anders verläuft: in dem entwickelten Gase ist immer Wasserstoff vorhanden, und sein Gehalt steigt mit wachsendem Zusatze von Baryumhydroxyd an, am Anfang fast proportional der Menge des Baryumhydroxyds, später langsamer; er nähert sich einem Grenzwerte, der bei 66 % liegen wird. Der Verlauf der Zersetzung ist aus Fig. 4 deutlich zu ersehen.

Tabelle 43.

Versuch Nr.	M	Teile $Ba(OH)_2$ auf 1 Teil N_2H_4	$\%_v$	$\%$ H_2 im Mittel
42	Pt_a	0·05	70	8
43	Pt_a	0·1	42	15
53	Pt_b	0·1	42	14·9
59	Pt_c	0·1	20	15·3
54	Pt_b	0·20	26	24·2
44	Pt_a	0·21	36	26
55	Pt_b	0·25	19·4	29·3
60	Pt_c	0·25	8	28
Vorversuch 1	—	0·25	—	28
56	Pt_b	0·33	14·3	33·5
Vorversuch 2	—	0·34	—	35·1
57	Pt_b	0·40	7·4	35·7
45	Pt_a	0·50	21·5	40·0
46	Pt_a	0·50	21·7	40·0
61	Pt_c	0·50	4	39
Vorversuch 3	—	0·7	—	45
48	Pt_a	1	15·5	50·0
62	Pt_c	1	2·5	49·5
49	Pt_a	2	—	56·7
50	Pt_a	2	—	58·1
51	Pt_a	3	—	59

Die verschieden wirksamen Präparate von Platinmohr haben auf den Wasserstoffgehalt des Gases keinen Einfluss, ein Beweis dafür, dass die Reaktion unabhängig vom Katalysator verläuft. Die Menge des zersetzten Hydrazins variierte dagegen sehr stark. Durch den Zusatz von Baryumhydroxyd findet eine bedeutende Lähmung der Katalyse statt, und bei einem grossen Überschuss an Hydroxyd wird die Zersetzung des Hydrazins so minimal, dass eine genaue Gasanalyse überhaupt nicht mehr ausführbar ist. Die Lähmung der Katalyse bei den verschiedenen

Präparaten von Platinmohr war sehr verschieden: Pt_a wurde in seiner Wirksamkeit verhältnismässig wenig beeinflusst, so dass die Versuche bis zu 3 Molen Baryumhydroxyd auf 1 Mol Hydrazin noch eine ausreichende Menge von Gas lieferten; Pt_b und Pt_c dagegen wurden schon durch 0·5 Mole Baryumhydroxyd derartig gelähmt, dass Versuche mit weiterem Zusatz viel zu ungenaue Analysenresultate lieferten.

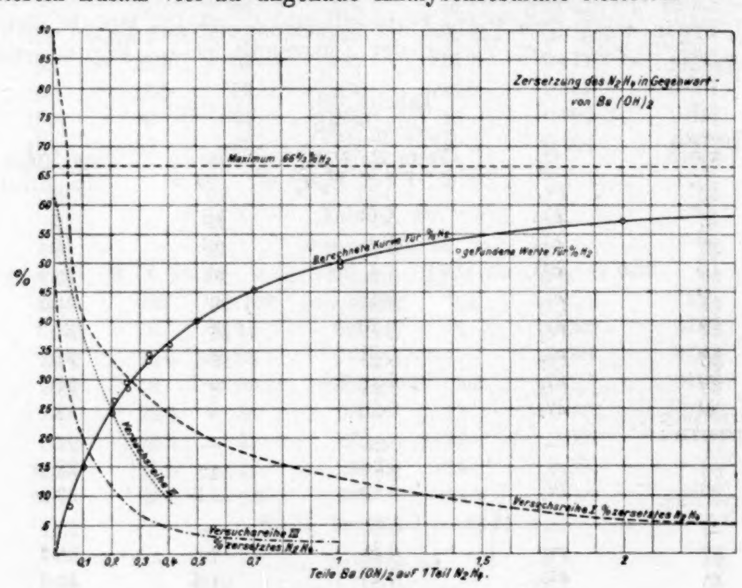


Fig. 4.

Wie nun die Versuche Nr. 48 und 62 zeigen, enthält das entwickelte Gas, wenn das Molverhältnis $N_2H_4 : Ba(OH)_2 = 1 : 1$ ist, genau 50 % Wasserstoff. Das würde Gleichung (2) entsprechen, die Tanatar irrtümlicherweise für die Zersetzung des freien Hydrazins aufgestellt hat, und es folgt, dass der Überschuss an Baryumhydroxyd, der bei der Zersetzung des Sulfats noch in der Lösung vorhanden war, bei seinen Versuchen zufällig genau ein Mol betragen haben muss. Wie Gleichung (2) nur bei Anwesenheit einer ganz bestimmten Menge von Baryumhydroxyd erfüllt wird, so ist das auch bei der von Tanatar aufgestellten Gleichung (3) der Fall: 60 % Wasserstoff finden sich in dem entwickelten Gase nur bei einem Molverhältnis $N_2H_4 : Ba(OH)_2 = 1 : 3$ (Versuch Nr. 51).

Die Tatsache, dass der Wasserstoff der vorhandenen Baryumhydroxydmenge nicht proportional ist, lässt darauf schliessen, dass es sich hier nicht um eine gewöhnliche chemische Wechselwirkung zwischen

Hydrazin und Baryumhydroxyd handeln kann, denn erst bei einem unendlich grossen Überschusse an letzterem nähert sich die Zersetzung der Gleichung:

$$N_2H_4 = N_2 + 2\,H_2; \tag{6}$$

so würden $66^2/_3\,\%$ Wasserstoff entwickelt werden.

Nun haben wir Gleichung (6) schon einmal aufgestellt, als wir die Zersetzungskinetik des Hydrazins selbst zu erklären versuchten; wir nahmen ja an, dass das Hydrazin zuerst in N_2 und $2\,H_2$ zerfällt, und dass der Wasserstoff im Entstehungszustande sogleich zwei weitere Moleküle Hydrazin zu Ammoniak zu reduzieren vermag, so dass das Gesamtergebnis der Reaktion der Gleichung (1) entspricht. Das Auftreten von freiem Wasserstoff in dem bei der Katalyse in Gegenwart von Baryumhydroxyd entwickelten Gase scheint uns eine gute Stütze für unsere Hypothese zu sein: Wie durch die Gegenwart von Baryumhydroxyd die Stabilität des Hydrazins zunimmt, indem die Katalyse gelähmt wird, so kann ebenso der zweite chemische Vorgang, die Reduktion, dadurch beeinflusst werden; der zweite Vorgang verläuft also ebenfalls viel langsamer, und die Folge davon ist, dass nicht der gesamte freiwerdende Wasserstoff weiter Hydrazin reduziert, sondern teilweise entweicht. Je mehr Baryumhydroxyd vorhanden ist, um so mehr wird die Reaktionsfähigkeit des Wasserstoffs gehemmt, bis endlich bei $Ba(OH)_2 = \infty$ der gesamte Wasserstoff in Gasform entweicht.

Da die angestellten Versuche noch kein klares Bild von dem Einfluss des Baryumhydroxyds auf die Katalyse gaben, haben wir versucht, die Verhältnisse auf einem andern Wege etwas näher zu ergründen.

Wir gingen wieder von der Annahme aus, dass Hydrazin glatt in N_2 und $2\,H_2$ zerfallen kann, und stellten danach allgemeine Formeln für die Zersetzung auf. So ergab sich folgendes.

a) Ist $Ba(OH)_2 = \infty$, so entweicht der gesamte Wasserstoff als solcher; es ist dann, wenn wir den freien Wasserstoff mit y bezeichnen:

$$y = 1.$$

b) Die Versuche ergaben übereinstimmend, dass bei Gegenwart von 1 Mol Baryumhydroxyd die Gleichung (2) erfüllt wird, die man sich in:

$$\begin{array}{c} N_2H_4 = N_2 + 2\,H_2 \\ N_2H_4 + H_2 = 2\,NH_3 \\ \hline 2\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + N_2 + H_2 \end{array}$$

zerlegt denken kann; es wird also die Hälfte des Wasserstoffs frei ($y = 1/_2$), während die andere weiteres Hydrazin reduziert. Bezeichnen

wir noch die Mole Baryumhydroxyd mit x, so ist die Beziehung zwischen x und y unzweideutig bestimmt durch:

$$x = \infty \qquad y = 1$$
$$x = 1 \qquad y = \tfrac{1}{2}$$
$$x = 0 \qquad y = 0.$$

Die Kurve für y stellt eine Hyperbel mit der Asymptote $y = 1$ dar; die allgemeine Formel lautet:

$$y = \frac{a}{\frac{1}{x} + b}.$$

Da a und b sich zu 1 berechnen, wird:

$$y = \frac{x}{1 + x}.$$

Für beliebige Werte von x lässt sich nun die Menge des freien Wasserstoffs (y) und daraus auch die des reduktionsfähigen (r) berechnen (Tabelle 44); aus den hier gefundenen Werten können dann folgende Gleichungen für die Zersetzung des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd aufgestellt werden (Tabelle 45).

Tabelle 44.

x	y	r
∞	1	0
3	$^3/_4$	$^1/_4$
2	$^2/_3$	$^1/_3$
1	$^1/_2$	$^1/_2$
$^1/_2$	$^1/_3$	$^2/_3$
$^1/_3$	$^1/_4$	$^3/_4$

Tabelle 45.

x	y	r	Zersetzungsgleichung	$^0/_0$ H_2 im Gase
∞	1	0	$N_2H_4 = N_2 + 2H_2$	$66^2/_3$
3	$^3/_4$	$^1/_4$	$3N_2H_4 = 2NH_3 + 2N_2 + 3H_2$	60
2	$^2/_3$	$^1/_3$	$5N_2H_4 = 4NH_3 + 3N_2 + 4H_2$	57·1
1	$^1/_2$	$^1/_2$	$2N_2H_4 = 2NH_3 + N_2 + H_2$	50
$^1/_2$	$^1/_3$	$^2/_3$	$7N_2H_4 = 8NH_3 + 3N_2 + 2H_2$	40
$^1/_3$	$^1/_4$	$^3/_4$	$10N_2H_4 = 12NH_3 + 4N_2 + 2H_2$	$33^1/_3$
$^1/_4$	$^1/_5$	$^4/_5$	$13N_2H_4 = 16NH_3 + 5N_2 + 2H_2$	28·7
x	$\frac{x}{x+1}$	$\frac{1}{x+1}$	$(x+3)N_2H_4 = 4NH_3 + (1+x)N_2 + 2xH_2$	

Der in Tabelle 45 zuletzt angeführte Ausdruck:

$$(x + 3)N_2H_4 = 4NH_3 + (1 + x)N_2 + 2xH_2 \tag{7}$$

stellt die allgemeine Gleichung der Zersetzung des Hydrazins

in Gegenwart von Baryumhydroxyd dar; aus ihm berechnet sich der Prozentgehalt an Wasserstoff im entwickelten Gase zu:

$$y = \%H_2 = \frac{200\,x}{1+3x}\text{[1]}. \qquad (8)$$

Wenn unsere Gedankengänge richtig waren, so mussten die aus Gleichung (8) berechneten Werte mit den gefundenen übereinstimmen. Tabelle 46 und Fig. 4 zeigen, wie sehr weitgehend die Übereinstimmung ist; die Abweichungen sind nur auf die unvermeidlichen Versuchsfehler zurückzuführen.

Tabelle 46.

Versuch Nr.	x	Gef. $\% H_2$	Ber. $\% H_2$ nach Gleichung (8)
42	0·05	8	8·7
43	0·1	15	15·5
53	0·1	14·9	15·5
59	0·1	15·3	15·5
54	0·20	24·2	25
44	0·21	26	25·8
55	0·25	29·3	28·7
60	0·25	28	28·7
Vorversuch 1	0·25	28	28·7
56	0·33	33·5	33·3
Vorversuch 2	0·34	35·1	34
57	0·40	35·7	36·3
45	0·50	40·0	40·0
61	0·50	39	40·0
Vorversuch 3	0·7	45	45·2
48	1	50·0	50·0
62	1	49·5	50·0
49 u. 50	2	57·4	57·1
51	3	59	60

---

[1]) Zu dieser Gleichung gelangt man auch noch auf einem andern Wege. Es gilt:

für $x = \infty$ $\quad \% H_2 = 66^2/_3$

$x = 1$ $\quad \% H_2 = 50$

$x = 0$ $\quad \% H_2 = 0$

Die Kurve für $y = \% H_2$ ist eine Hyperbel mit der Asymptote $y = 66^2/_3$. Da a sich zu 200, b zu 3 berechnet, so ist:

$$y = \frac{a}{\frac{1}{x}+b} = \frac{200x}{1+3x}$$

wie oben.

Auch das Verhältnis der zersetzten Mole Hydrazin zu den gebildeten Molen Gas lässt sich aus Gleichung (7) berechnen; es ergibt sich zu:

$$N_2H_4 : \text{Gas} = 3 : \frac{9x + 3}{x + 3}, \tag{9}$$

und auch diese berechneten Werte stimmen mit den gefundenen gut überein.

Tabelle 47.

x	N_2H_4 : Gas gef.	N_2H_4 : Gas ber.	x	N_2H_4 : Gas gef.	N_2H_4 : Gas ber.
0	3 : 1	3 : 1	0·5	3 : 2·2	3 : 2·15
0·05	3 : 1·13	3 : 1·14	1	3 : 1·1	3 : 3
0·1	3 : 1·4	3 : 1·26	2		3 : 4·2
0·2	3 : 1·7	3 : 1·50	3		3 : 5
0·25	3 : 1·7	3 : 1·61	∞		3 : 9

Die allgemeine Gleichung für die Zersetzung des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd lässt sich nun auch noch etwas anders schreiben, indem man sie in zwei Gleichungen folgendermassen zerlegen kann:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$
$$xN_2H_4 = xN_2 + 2xH_2$$
$$(3 + x)\,N_2H_4 = 4NH_3 + (1 + x)N_2 + 2xH_2.$$

Man erkennt, dass die erste Teilgleichung die des Zerfalls des reinen Hydrazins ist; die zweite Teilgleichung besagt, dass die der Menge des zugesetzten Baryumhydroxyds entsprechende Menge Hydrazin in N_2 und $2\,H_2$ zerfällt. Wird $x = \infty$, so kann die erste Teilgleichung nicht erfüllt werden, d. h. es findet keine Bildung von Ammoniak statt; wird $x = 0$, so kann anderseits die zweite Teilgleichung nicht erfüllt werden, d. h. der gesamte Wasserstoff wird zur Bildung von Ammoniak verbraucht.

Vielleicht darf durch diese einfachen Gleichungen die zuerst so sehr kompliziert erscheinende Katalyse als geklärt angesehen werden.

Das Maximum des Wasserstoffs liegt, wie schon erwähnt, bei $66^2/_3\,\%$. Dass dieser Gehalt weder bei Tanatars, noch bei unsern Versuchen erreicht worden ist, liegt daran, dass bei grossen Zusätzen von Baryumhydroxyd die Lähmung der Katalyse so stark war, dass sich nur noch wenige Kubikzentimeter Gas entwickelten, die eine vertrauenswürdige Wasserstoffbestimmung nicht mehr gestatteten.

H. Kinetik der Zersetzung des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd.

Was die Reaktionskinetik des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd betrifft, so ergab sie das gleiche Bild wie ohne den Zusatz: bei schnellem Verlaufe einigermassen konstante Werte für eine Reaktion zweiter Ordnung, sonst aber immer stark fallende Werte auch für dritte Ordnung. Das Baryumhydroxyd übt demnach keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaktion aus. Das besagt, dass der chemische Vorgang, die Reduktion des Hydrazins zu Ammoniak, so schnell verläuft, dass er die Reaktionsgeschwindigkeit nicht bestimmt; sonst müsste ja in Gegenwart von Baryumhydroxyd ein Ansteigen der Konstanten zu bemerken sein.

J. Katalyse des Hydrazins in Gegenwart von Natriumhydroxyd.

Es erschien notwendig, zu prüfen, ob auch andere Basen die katalytische Zersetzung des Hydrazins im Sinne des Baryumhydroxyds beeinflussen, und ob vielleicht die Hydroxylionen diese Richtung der Zersetzung bewirken. Auf den gleichartigen Einfluss verschiedener Basen auf den Zersetzungsvorgang weisen schon die allerdings ungenügenden Versuche Tanatars hin, der bei Zusatz von Natriumhydroxyd zur Hydrazinsulfatlösung ebenfalls Wasserstoff, und zwar in Abhängigkeit von der zugesetzten Menge des Hydroxyds beobachtete. Sein Erklärungsversuch, dass nämlich „ein grosser Überschuss an Alkali nötig ist, um aus Hydrazinsulfat die Base vollständig frei zu machen," ist aber höchst unwahrscheinlich.

Bei Gegenwart von Natronlauge fanden wir unsere vorhergehenden Versuche durchaus bestätigt und einen Beweis dafür, dass die Hydroxylionenkonzentration von ausschlaggebender Wirkung ist. Die Abhängigkeit des Wasserstoffs von der Menge der zur Hydrazinhydratlösung zugesetzten Natronlauge zeigt den gleichen Verlauf wie in Gegenwart von Baryumhydroxyd, nur mit dem Unterschiede, dass im Falle der Natronlauge die doppelte Menge der Base nötig ist[1]). Die Natronlauge übt gleichfalls eine starke Lähmung auf die Katalyse aus, wenn auch nicht so bedeutend wie Baryumhydroxyd.

Leider war das Platinpräparat, das als Katalysator zu diesen Versuchen diente, ziemlich wenig wirksam. Wenn deshalb die Versuche auch nicht in dem Masse ausgeführt werden konnten, wie es bei jenen

---

[1]) Bei diesen Versuchen wurde der Gehalt der Natronlauge an *NaOH* natürlich nach dem Verfahren von Clemens Winkler ermittelt. Vgl. Winkler-Brunck, Praktische Übungen in der Massanalyse 1910, S. 60.

mit Baryumhydroxyd der Fall war, so zeigen doch die in Tabelle 48 zusammengestellten Ergebnisse den analogen Verlauf mit dem Unterschiede, dass hier die doppelte Anzahl von Molen der Base nötig war.

Tabelle 48.

$M = Pt_a$.

Versuch Nr.	Mole $NaOH$	Entwickelt ccm Gas	Zersetzt % N_2H_4	Im Mittel gef. % H_2	Ber. % H_2
65	0	51	61	0	0
66	0·2	32	30	15·5	15·5
67	0·5	18	12	27·7	28·7
68	1	12	6	39	40

Eine vollständige theoretische Erklärung der Wirkung von Basen auf die Katalyse des Hydrazins können wir heute noch nicht geben, da wir erst noch die Ergebnisse einer andern Untersuchung abwarten wollen. Vorläufig sind wir geneigt, anzunehmen, dass durch die Vergrösserung der Hydroxylionenkonzentration eine starke Zurückdrängung der Dissociation des Hydrazinhydrats erfolgt, und dass sich bei erheblichem Alkaliüberschuss das gesamte Hydrazin im undissociierten Zustande befindet. Aus einer solchen Auffassung würde folgen, dass die Reduktion des Hydrazins zu Ammoniak nur den dissociierten Anteil betrifft, dass eine Reduktion des undissociierten Hydrazins im Verhältnis zu den andern sich abspielenden Vorgängen viel zu langsam verläuft, und dass aus diesen Gründen der Wasserstoff in Gasform entweicht.

Eine Stütze für diese Anschauung scheinen **Tanatars** Versuche zu bieten; sie sind leider nicht systematisch ausgeführt und, wie wir annehmen müssen, nicht sehr genau. Immerhin ergeben sie, wenn man aus **Tanatars** Angaben den Überschuss an zugesetztem Natriumhydroxyd und die Molverhältnisse berechnet (Tabelle 49), Verhältnisse, die mit unsern Resultaten nicht im Widerspruche stehen.

Tabelle 49.

Angewandt: 5 g $N_2H_6SO_4$.

Zugesetzt g $NaOH$ (80%)	g $NaOH$ (100%)	Überschuss	Mole $NaOH$	Mole $N_2H_4 : NaOH$	% H_2 gef.	% H_2 ber.
4·5	3·6	0·6	0·015	1 : 0·4	9·5	25
5·5	4·4	1·4	0·035	1 : 0.9	24	38
7	5·6	2·6	0·065	1 : 1·7	35	47·5
9	7·2	4·2	0·105	1 : 2·7	50	52·5
14	11	8	0·2	1 : 5·3	57	60

Es ergibt sich also, dass die gefundenen und berechneten Werte für % H_2 sich mit wachsender Menge an zugesetztem Natriumhydroxyd einander nähern. Da das bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf

Hydrazinsulfat entstehende Natriumsulfat die Hydroxylionenkonzentration beeinflusst, so wird sich dieser Einfluss um so mehr geltend machen, je grösser die Menge des Natriumsulfats im Verhältnis zum Hydroxyd ist. Da anderseits nach unserer vorläufigen Anschauung für den Verlauf der Katalyse nur die wirklich vorhandene Hydroxylionenkonzentration in Betracht kommt, würde die starke Abweichung von gefundenem und berechnetem Werte bei kleinen Mengen Natriumhydroxyd und eine immer weitergehende Übereinstimmung der Werte mit wachsendem Gehalte an Hydroxyd eine Erklärung finden.

K. Abhängigkeit der Katalyse von der Menge des Katalysators.

Diese Versuche wurden mit dem Präparat Pt_1 ausgeführt. Es wies, wie schon kurz erwähnt, höchst merkwürdige Eigenschaften auf. Seine Wirksamkeit stieg von Versuch zu Versuch und war erst nach einem Zeitraum von 14 Tagen konstant. Pt_1 zeigte zu Anfang die gleiche Wirksamkeit wie Pt_2, Pt_3 und Pt_5: 0·1 g zersetzten bei 90° in zwei Stunden durchschnittlich 62 % Hydrazin; in 50 Minuten war die Hälfte des Hydrazins zersetzt. Am Schlusse aber wirkte es ungefähr 25 mal stärker: obwohl die Temperatur infolge des so stürmischen Reaktionsverlaufs von 90 auf 70° herabgesetzt wurde, war die Hälfte des Hydrazins schon nach sechs Minuten zersetzt.

Die Zusammenstellung der Versuchsergebnisse in Tabelle 50 wird die Verhältnisse noch anschaulicher zeigen.

Tabelle 50.

Versuch Nr.	g Pt_1	T^0	Nach 2 Stunden zersetzt % N_2H_4	$t_{a/2}$ in Minuten	K_2	K_3
70	0·1	90	62	50	Fallen von 0·20—0·04	Fallen von 0·6—0·2
71	0·1	90	75	30	0·20	0·5 (konstant)
72	0·1	90	93[1])	3	1	Steigen
73	0·1	70	88	30	0·15	Steigen von 0·5—2·3
74	0·1	70	90	20	0·2 (konstant)	Steigen von 0·7—2·5
75	0·1	70	91	10	0·3 (konstant)	Steigen von 1·2—3·5
76	0·05	70	68·2	35	Fallen von 0·16—0·05	Fallen von 0·53—0·35
77	0·05	70	74	25	Fallen von 0·21—1	0·6 (konstant)
78	0·05	70	91	17	0·25 (konstant)	Steigen von 0·81—3
79	0·05	70	90·6	15	0·27 (konstant)	Steigen von 0·96—4
80	0·1	70	90·6	6	0·5	Steigen von 2
81	0·1	70	90·3	6	0·5	Steigen von 2
82	0·1	70	91	6	0·5	Steigen von 2

[1]) Nach einer Stunde.

Die einzelnen Daten der wichtigsten Versuche sind in den Tabellen 51—57 zusammengestellt.

Tabelle 51.

Versuch Nr. 72.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $T = 90^0$. $t_{a/2} = 3$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_{0v}$	K_1	K_2	K_3
1	19	77	255	20·5	0·114	0·91	1·57
2·5	39	158	174	44·8	0·114	1·09	4·8
5	53	215	117	65	0·091	1·11	6·4
7·5	59	240	92	72	0·074	1·05	
10	62	252	80	76	0·061	0·95	
15	67	272	60	82	0·050	0·90	
20	69	280	52	84·5	0·040	0·82	
30	72	292	40	88		0·70	
40	73·5	298	34	90			
50	75	305	27	92			
60	76	309	23	93			

Tabelle 52.

Versuch Nr. 73.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $T = 70^0$. $t_{a/2} = 30$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_{0v}$	K_1	K_2	K_3
2	9	33	297	10	0·023	0·17	0·50
5	16	58	272	17·6	0·017	0·13	0·43
7·5	20	73	257	22·1	0·014	0·12	0·40
10	23	84	246	25·5	0·013	0·11	0·32
15	28	102	228	31	0·011	0·09	0·33
25	43	156	174	47·2	0·011	0·11	0·48
35	51	185	145	56	0·010	0·11	0·54
45	55	200	130	66·6	0·009	0·11	0·55
60	62	225	105	68·2	0·008	0·11	0·67
120	80	291	39	88	0·008	0·18	2·3

Eine wirklich befriedigende Erklärung für diese merkwürdige Steigerung der Wirksamkeit unseres Platinpräparats haben wir nicht auffinden können. So müssen wir uns mit der Annahme bescheiden, dass das Präparat beim Liegen an der Luft seine Beschaffenheit änderte und noch mehr Sauerstoff aufnahm. Denn darüber, dass ein bestimmter Gehalt an Platinoxyden und an gelöstem Sauerstoff für die Wirksamkeit des Platins bestimmend ist, dürfte wohl kaum ein Zweifel mehr bestehen.

Tabelle 53.

Versuch Nr. 74.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $T = 70^{\circ}$. $t_{a/2} = 20$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_1	K_2	K_3
3	11	44	286	13·3	0·021	0·21	0·71
5	18	79	251	24	0·022	0·19	0·57
7·5	24	105	225	32	0·022	0·19	0·70
10	28	123	207	37·3	0·020	0·18	0·70
15	34	150	180	45·5	0·017	0·17	0·72
25	42	185	145	56	0·014	0·16	0·77
35	51	224	106	68	0·014	0·18	1·12
45	55·5	244	86	74	0·013	0·19	1·4
60	60	264	66	80	0·011	0·20	1·9
120	68	299	31	90	0·009	0·24	2·5

Tabelle 54.

Versuch Nr. 75.

$M = 0{\cdot}1$ g Pt_1. $T = 70^{\circ}$. $t_{a/2} = 10$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_1	K_2	K_3
2	15	65	264	20	0·048	0·38	1·27
5	28	125	204	38	0·042	0·38	1·00
7·5	33	144	185	43·6	0·033	0·32	1·33
10	38	166	163	50·3	0·030	0·31	1·41
20	49	214	115	65	0·023	0·28	1·66
30	55	231	98	70	0·017	0·24	1·58
45	59	258	71	78	0·015	0·25	2·10
60	63	281	48	85	0·014	0·23	3·5
90	67	298	31	90	0·011	0·32	
120	69	302	27	91	0·009	0·32	

Tabelle 55.

Versuch Nr. 76.

$M = 0{\cdot}05$ g Pt_1. $T = 70^{\circ}$. $t_{a/2} = 35$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$^0/_0 v$	K_1	K_2	K_3
2·5	10·5	40	290	12	0·025	0·164	0·53
5	17	65	265	20	0·019	0·148	0·50
7·5	23	87	243	26·4	0·017	0·134	0·51
10	26	99	231	30	0·015	0·130	0·48
15	30·5	116	214	35	0·012	0·110	0·42
25	39	148	182	45	0·010	0·10	0·42
35	44	167	163	50	0·008	0·09	0·41
45	47·5	179	151	54		0·08	0·38
60	51	194	136	60		0·07	0·37
120	59	225	105	68·2	0·004	0·05	0·35

Tabelle 56.

Versuch Nr. 77.

$M = 0.05$ g Pt_1. $T = 70°$. $t_{a/2} = 25$ Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_v$	K_1	K_2	K_3
2	10.5	40	290	12	0.028	0.21	0.66
3	13.5	51	279	16	0.024	0.18	0.60
4	16	61	269	19	0.022	0.17	0.57
5	18	68	262	21	0.020	0.16	0.52
7.5	24	91	239	28	0.018	0.15	0.55
10	28	106	224	32		0.14	0.53
15	34	129	201	39		0.13	0.52
20	38.5	146	184	44	0.012		0.50
25	42.5	161	169	49			0.51
35	48	182	148	55			0.50
45	52.5	199	131	60			0.54
60	57.5	218	112	66	0.009	0.1	0.58
120	64.5	245	85	74	0.005		0.53

Tabelle 57.

Versuch Nr. 78; Parallelversuch Nr. 79.

$M = 0.05$ g Pt_1. $T = 70°$. $t_{a/2} = 17$, bzw. 15 Minuten.

t_m	ccm	$x.10^3$	$(a-x).10^3$	$\%_v$	$\%_P$	K_1	K_2	K_3
1	7	27	303	8	12.3	0.037	0.27	0.86
2	12	47	283	14	16.6		0.25	0.81
3	16	63	267	19	23		0.24	0.90
5	24.5	96	234	29	30	0.030	0.25	0.94
7.5	31.5	123	207	37	37.5		0.24	1.06
10	38	149	181	45	43	0.026	0.25	1.04
15	44	173	157	52.5	52		0.22	1.12
20	49.5	194	136	60	58.6	0.019	0.22	1.21
25	54	211	119	64	65		0.21	1.35
35	59.5	233	97	70	73		0.21	
45	64	251	79	76	76.4	0.014	0.21	1.6
60	71	278	52	84	83		0.27	
120	76.5	300	30	91	90.6	0.009	0.25	

Die andern Präparate unseres Platinmohrs zeigten dagegen in keinem Falle Zunahme der Wirksamkeit.

Von Versuch Nr. 78 ab blieb die Aktivität von Pt_1 konstant, so dass nun die Abhängigkeit der Katalyse von der Platinkonzentration untersucht werden konnte. Die diesbezüglichen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen 58—61 und in Fig. 5 und 6 zusammengestellt.

Tabelle 58.

Versuch Nr. 80; Parallelversuch Nr. 81.

$M = 0{\cdot}1\,g\ Pt_1$. $T = 70^0$. $t_{a|2} = 6$ Minuten.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$^0/_{0v}$	$^0/_{0P}$	K_1	K_2	K_3
1	14·5	55·5	274·5	17	16·4	0·080	0·61	2·01
2	23·2	88·9	241·1	27	24	0·068	0·56	2·00
3	31	119	211	33	34		0·57	2·22
4	36	138	192	42	39·3		0·51	2·08
5	39·5	151·4	178·6	46	43	0·051	0·51	2·21
6	43	166	164	50	49·3		0·51	2·33
7	46·5	178·3	151·7	54	—		0·51	2·44
8	49	187·9	142·1	57	52		0·50	2·5
10	55·5	210	120	64	57·5	0·044	0·53	3·01
15	62·3	238·9	91·1	72·4	65		0·53	3·7
20	66	253	77	77	70·4	0·032	0·50	4
25	68·5	263·2	64·8	80	74·5		0·50	
35	71	272·2	57·8	82·4	78·8		0·40	
45	72·5	278	52	84	81·8		0·36	
60	74·5	285·6	44·4	86·4	84	0·015	0·32	
120	78	299	31	90·6	90·3	0·009	0·31	

Tabelle 59.

Versuch Nr. 78; Parallelversuch Nr. 79.

$M = 0{\cdot}05\,g\ Pt_1$. $T = 70^0$. $t_{a|2} = 17$, bzw. 15 Minuten.

t_m	ccm	$x \cdot 10^3$	$(a-x) \cdot 10^3$	$^0/_{0v}$	$^0/_{0P}$	K_1	K_2	K_3
1	7	27	303	8	12·3	0·037	0·27	0·86
2	12	47	288	14	16		0·25	0.81
3	16	63	267	19	23		0·24	0·90
5	24·5	96	234	29	30·8	0·030	0·25	0·94
7·5	31·5	123	207	37	37·3		0·24	1·06
10	38	149	181	45	43	0·026	0·25	1·12
15	44	173	157	52·5	52		0·22	1·12
20	49·5	194	136	60	59	0·019	0·22	1·12
25	54	211	119	64	65		0·21	1·35
35	59·5	233	97	70	73		0·21	
45	64	251	79	76	76·4	0·014	0·21	1·6
60	71	278	52	84	82·3		0·27	
120	76·5	300	30	91	90·6	0·009	0·25	

Das Resultat dieser Versuche ist, dass die Reaktionsgeschwindigkeit fast proportional der Menge des Katalysators ist. Die Konstanten sind, soweit sie vorhanden, der Platinkonzentration proportional:

$g\ Pt$	0·1	0·05	0·025	0·0125
K_2 im Mittel	0·5	0·25	0·18	0·09.

Tabelle 60.

Versuch Nr. 83; Parallelversuch Nr. 84.

$M = 0.025$ g Pt_1. $T = 70^0$. $t_{a|2} = 35$ Minuten.

t_m	ccm	$x \,.\, 10^3$	$(a-x)\,.\,10^3$	$^0/_0 v$	$^0/_0 P$	K_1	K_2	K_3
1	9	33.3	296.7	10	8.2		0.34	1.06
2	12.5	46.2	283.8	14	11.7	0.032	0.25	0.80
3	15.3	56.6	273.4	17	15		0.21	0.69
4	18.2	65.6	264.4	20	17.4	0.024	0.18	0.63
6	22	81.4	248.6	24.7	21.5		0.16	0.58
7.5	24.5	90.6	239.4	27.4	24.4	0.020	0.14	0.55
10	28	103.6	226.4	31.4	28.3	0.016	0.13	0.51
15	33.2	122.8	207.2	37.2	35		0.12	0.47
20	37	137	193	41.5	41	0.012	0.10	0.44
25	40.5	150	180	45.5	44.2		0.10	0.43
35	45	166.5	163.5	50.5	50		0.08	0.405
45	48.8	180.3	149.7	54.6	53.6		0.08	0.39
60	53	196	134	60	58	0.0065	0.07	0.39
90	57.6	213	117	64.6	62.3		0.06	0.35
120	61	226	104	68.5	66.4	0.004	0.05	0.35

Tabelle 61.

Versuch Nr. 85; Parallelversuch Nr. 86.

$M = 0.0125$ g Pt_1. $T = 70^0$. $t_{a|2} = \infty$.

t_m	ccm	$x \,.\, 10^3$	$(a-x)\,.\,10^3$	$^0/_0 v$	$^0/_0 P$	K_1	K_2	K_3
1	5	18.6	311.4	5.6	7		0.180	0.535
2	7	26.1	303.9	8	10	0.018	0.132	0.40
3	8.8	32.8	297.2	10	11		0.110	0.35
4	10	37.3	292.7	11.3	12	0.013	0.100	0.30
6	11.8	44	286	13.3			0.078	0.25
7.5	12.7	47.4	282.6	14.3	14.7		0.068	0.22
10	14.5	54.1	275.9	16.4	16.6	0.0078	0.058	0.19
15	17.5	65.3	264.9	20	20.1		0.050	0.17
20	19.5	72.3	257.3	22	22.5	0.005	0.043	0.15
25	21.5	80.2	249.8	24.3	25		0.040	0.13
35	24.5	91.4	238.6	27.6	28		0.033	0.12
45	26.2	100	230	30	31		0.030	0.11
60	28.7	107	223	32.4	33	0.003	0.024	0.09
90	31.8	116	214	35	36.3		0.016	0.07
120	34.3	128	202	38.8	38.8	0.002	0.016	0.06

Aus Fig. 6 ist zu ersehen, dass das Zersetzungsmaximum des Hydrazins bei 92—93% liegt; dieser Wert lässt sich durch Vergrösserung der Platinkonzentration nicht überschreiten.

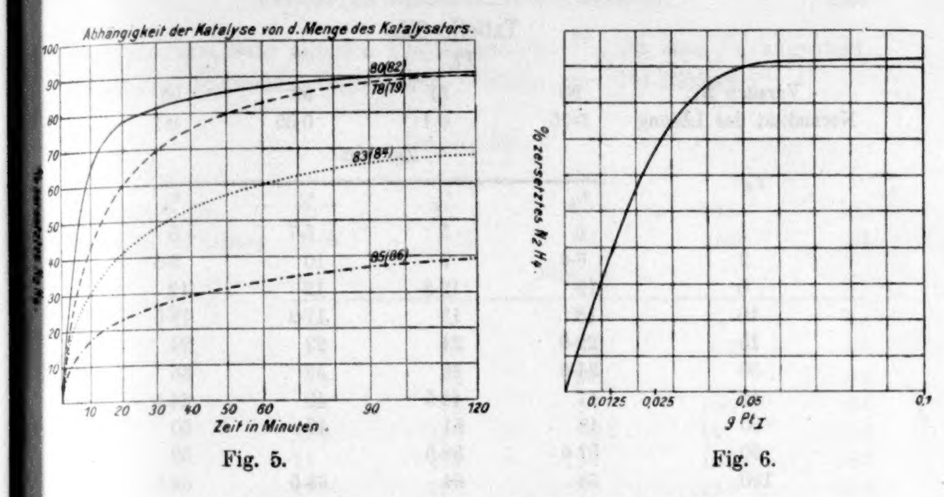


Fig. 5. Fig. 6.

L. Bestimmung der Reaktionsordnung.

Bei den andern Präparaten des Platinmohrs, die kein Ansteigen der Wirksamkeit zeigten, trat eine andere merkwürdige Erscheinung auf; sie machte sich bei der Bestimmung der Reaktionsordnung bemerkbar, als die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Hydrazinkonzentrationen, einmal in 0·5-norm., das andere Mal in 0·1-norm. Lösung gemessen wurde.

Benutzt wurden zunächst Pt_2 und Pt_3, die beide von fast dem gleichen Wirkungswerte waren: Pt_2 zersetzte in 2 Stunden 63·5% Hydrazin, Pt_3 in derselben Zeit 60·7%. Sie unterschieden sich äusserlich dadurch, dass Pt_3 viel stärker schwarz war und an der Luft unter schwachem Knistern sich oxydierte.

Das Ergebnis der Versuche[1]) war (vgl. Tabelle 62 und 63), dass die Reaktion für die beiden Präparate in ganz verschiedener Weise verlief (vgl. S. 209ff.).

Bei Pt_2 erwies sich die Reaktion als unabhängig von der Konzentration des Hydrazins. Das entspricht einer monomolekularen Reaktion. Es lag also hier ein analoger Fall vor wie bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, dem Zerfall von Schwefeltrioxyd am Quarzglas, der Knallglaskatalyse, und das Ergebnis stand nicht im Widerspruche zu den andern bei der Katalyse des Hydrazins beobachteten Erscheinungen.

[1]) Die Versuche mit verschiedenen Hydrazinkonzentrationen mussten immer in dem gleichen Glaskolben ausgeführt werden; wie im nächsten Kapitel gezeigt werden wird, übt das Glasgefäss in manchen Fällen einen merkbaren Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus.

Tabelle 62.

Pt_2.

Versuch Nr.	90	91	92	93
Normalität der Lösung	0·05	0·1	0·05	0·1
	Zersetzt			
t_m	%	%	%	%
1	6	5	5·7	5
2	8·4	7	10	9·5
5	13	12·8	12	12
10	18	19	17·2	18·5
15	22·8	24	22	24
30	34·8	36	32	36
45	41	44·5	40	44·5
60	48	51	47	50
90	57·6	58·5		59
120	63	64	63·5	64·5
$t_{a\|2}$ in Minuten	67	58	67	60

Tabelle 63.

Pt_3.

Versuch Nr.	94	95	96	97	98
Normalität der Lösung	0·05	0·05	0·1	0·1	0·1
	Zersetzt				
t_m	%	%	%	%	%
1	9·5	9·5	9·5	7	6·8
2	12		18	17	13·6
5	18·5	17	24·5	23·4	20·4
10	25	24	37	35·4	31·8
15	31	28·3	45·5	43·4	39·7
30	40	38	62	58	56·8
45	45·8	44	74	67·3	64·7
60	50	48	82	74	70·8
90				80	79·5
120	61·7	61	92	84	82·5
$t_{a\|2}$ in Min.	60	62	18	21	22·5

Wie bei den meisten Katalysen in heterogenen Systemen verlaufen die chemischen Vorgänge im Verhältnis zu den Diffusionsvorgängen sehr schnell, so dass die für die Katalyse in homogenen Systemen geltenden Gesetze hier nicht anwendbar sind.

Pt_3 lieferte ein ganz entgegengesetztes Resultat: die Reaktionsgeschwindigkeit war bei doppelter Konzentration fast viermal so gross; das entspricht einer trimolekularen Reaktion.

Da sich also Übereinstimmung nicht ergab, wurden noch weitere

Versuche, und zwar mit den Präparaten Pt_5, Pt_6, Pt_7 und Pt_8 angestellt, die zu den folgenden Ergebnissen (Tabelle 64—68) führten:

Tabelle 64.

Pt_5.

Versuch Nr.	99	100	101	102	103
Normalität der Lösung	0·05	0·05	0·1	0·05	0·1
	Zersetzt				
t_m	%	%	%	%	%
1	2·2	2·3	3·4	6·5	5·2
2	5·6	4·1	5·8		8·4
5	8·4	7·6	8·1	10·9	9·5
10	11·2	11·7	9·2	14	13·6
15	14	13·5	12·7	16·9	16·8
30	19	19·2	18·5	22·9	23·6
60	26·8	26·8	28	30·5	33·1
90	33	33·3	35	37	38·8
120	38	36·7	41·1	41·4	43·6

Tabelle 65.

Pt_6.

Versuch Nr.	104	105	106
Normalität der Lösung	0·05	0·05	0·1
	Zersetzt		
t_m	%	%	%
1	4·5	3·9	6
2	6·8	6·7	7·8
5	13·3	11·1	12
10	14·7	15·1	16
15	18·1	19	19
30	24·9	24·5	28
60	33·9	31·9	33
90	41·3		43
120	45·8	45·1	47·5

Das Ergebnis ist, dass — mit Ausnahme von Pt_4 — alle wieder einen von der Konzentration des Hydrazins unabhängigen Reaktionsverlauf aufweisen. Ein solcher muss demnach wohl als der normale angesehen werden.

Pt_4 machte eine Ausnahme, indem bei seiner Verwendung die Reaktion ungefähr mit der doppelten Geschwindigkeit verlief. Das Präparat bildete ein ähnlich tiefschwarzes Mohr wie Pt_3.

Zur Erklärung der unseres Wissens bisher noch nicht beobachteten

Tabelle 66.

Pt_7.

Versuch Nr.	107	108
Normalität der Lösung	0·05	0·1
t_m	Zersetzt	
	%	%
1	6	5·8
2	8·3	8
5	15	14
10	20·3	21
15	23·8	24
30	33·4	34
45	40	
60	46	48
90	48·3	50
120	53	55·5

Tabelle 67.

Pt_8.

Versuch Nr.	109	110
Normalität der Lösung	0·05	0·1
t_m	Zersetzt	
	%	%
1	2·5	3·5
2	3·5	5
5	5·5	7
10	7·5	
15	9	9
30	11	12
45	13	14
60	15	15·5
90	18	18·5
120	20	20

Tabelle 68.

Pt_4.

Versuch Nr.	111	112
Normalität der Lösung	0·05	0·1
t_m	Zersetzt	
	%	%
3	7	11·5
5	9	20
10	14·9	25
15	19	34
30	29	41
60	40	55
120	56·4	69
$t_{a/2}$ in Minuten	90	45

Erscheinung des Auftretens verschiedener Reaktionsordnungen muss man wohl annehmen, dass der Mechanismus der Reaktion von der Beschaffenheit des Katalysators wesentlich abhängig ist, und dass in dem vorliegenden Falle des Platinmohrs ein mehr oder weniger grosser Gehalt des Präparats an Platinoxyden oder gelöstem Sauerstoff die Reaktionskinetik stark beeinflusst.

M. Einfluss des Glases auf die Katalyse.

Mit wenigen Worten soll noch auf den bereits kurz erwähnten Einfluss, den das Glas auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausübt, hingewiesen werden.

In blinden Versuchen (ohne Platin, aber bei gleicher Dauer und

Ausführung) konnte man immer eine merkliche Gasentwicklung am Glase beobachten. Es wurden in 2 Stunden ungefähr 3 ccm Gas entwickelt und durchschnittlich 2—3% des Hydrazins zersetzt. Eine genaue Untersuchung des Gases lehrte aber, dass in diesen Fällen nicht nur Zersetzung in Stickstoff und Ammoniak stattgefunden hatte. (Tabelle 69.)

Tabelle 69.

Apparat Nr.	Luftinhalt ccm	ccm N_2 $= b - a$	ccm N_2 $= c$ — Luft	ccm N_2 $= b - a$	ccm N_2 $= c$ — Luft
I.	21·5	2	3	2·5	3·7
II.	31·5	3	7	3	10
ccm O_2 für II		6·4	5·5		5·2

Vergleicht man die Werte für $N_2 = b - a$ und $N_2 = c$ — Luft (berechnet aus dem Sauerstoffgehalte des Gases), so erkennt man, dass das Gas weniger Sauerstoff enthält, als dem Luftinhalte des Glaskolbens entspricht. Worauf diese bei den blinden Versuchen beobachtete Erscheinung beruht, wurde noch nicht näher untersucht, denn sie tritt bei der Untersuchung der Katalyse selbst, wo der entwickelte Stickstoff den Sauerstoff sehr schnell verdrängt, ganz und gar zurück.

Der Einfluss des Glases auf die Reaktionsgeschwindigkeit war in den verschiedenen Apparaten verschieden gross und trat bei allen Präparaten des Platinmohrs immer wieder auf, wie dies die Zusammenstellung der diesbezüglichen Versuche in Tabelle 70 am besten zeigt.

Tabelle 70.

Versuch Nr.	Apparat Nr.	Präparat	Normalität der Lösung	nach 2 Stunden zersetzt % N_2H_4
115a	II	Pt_{10}	0·05	26
116a	I[a1])	Pt_{10}	0·05	33
115b	II	Pt_5	0·05	36·7
116b	I[a]	Pt_5	0·05	44
117	I[a]	Pt_2	0·05	64
118	I[b2])	Pt_2	0·1	10
119	II	Pt_5	0·05	36·7
120	II	Pt_5	0·05	38
121	II	Pt_5	0·1	38
122	Ib	Pt_5	0·1	30
123	Ib	Pt_5	0·1	30
124	Ia	Pt_5	0·05	42
125	Ia	Pt_5	0·05	43·6
126	Ia	Pt_5	0·05	43·6
127	Ic[3])	Pt_5	0·05	48
128	Ic	Pt_5	0·05	48

[1]) Glaskolben von 200 ccm.

[2]) Glaskolben von 100 ccm.

[3]) Zweiter Glaskolben von 200 ccm.

N. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Angaben über die katalytische Zersetzung des Hydrazins in der Literatur sind nicht richtig, da die von Tanatar aufgestellten Reaktionsgleichungen nur unter ganz bestimmten Bedingungen erfüllt werden.

2. Hydrazin wird durch Platinmohr ausschliesslich nach:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$

zerlegt; Wasserstoff oder Stickoxydul finden sich in dem im Verlaufe der Reaktion entwickelten Gase nicht vor.

3. Die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ergab keine bestimmte Reaktionsordnung. Das wurde dadurch zu erklären versucht, dass hier eine heterogene Katalyse vorliegt.

4. Die Zersetzungskinetik von Platinmohr erweist sich als viel komplizierter als diejenige von kolloidem Platin. Nach einem und demselben Verfahren bereitete Präparate von Platinmohr zeigten grosse Unterschiede in ihrer Wirksamkeit.

5. Das starke Fallen der Konstanten wurde auf einen lähmenden Einfluss des bei der Reaktion sich bildenden Ammoniaks zurückgeführt. Vor der Katalyse zugesetztes Ammoniak beeinflusst die Reaktion nicht merklich.

6. In Gegenwart von Baryumhydroxyd verläuft die Zersetzung anders: das entwickelte Gas enthält Wasserstoff, und zwar bei einem Molverhältnis $1\,Ba(OH)_2 : 1\,N_2H_4$ genau 50%. Nur für diesen Fall gilt die von Tanatar aufgestellte Gleichung:

$$2\,N_2H_4 = 2\,NH_3 + N_2 + H_2.$$

7. Der Prozentgehalt an Wasserstoff hat ein Maximum bei $66^2/_3\%$; dies würde bei $Ba(OH)_2 = \infty$ erreicht werden und einem glatten Zerfalle des Hydrazins in seine Komponenten nach:

$$N_2H_4 = N_2 + 2\,H_2$$

entsprechen.

8. Die aus dieser Annahme mathematisch abgeleitete allgemeine Gleichung für die Katalyse des Hydrazins in Gegenwart von Baryumhydroxyd zeigt mit den gefundenen Werten weitgehende Übereinstimmung. Sie lautet, wenn x = Mole Baryumhydroxyd auf 1 Mol Hydrazin ist:

$$3\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + N_2$$
$$x\,N_2H_4 = x\,N_2 + 2\,x\,H_2$$
$$(3 + x)\,N_2H_4 = 4\,NH_3 + (1 + x)\,N_2 + 2\,x\,H_2.$$

10. Baryumhydroxyd übt einen lähmenden, bei den verschiedenen Platinpräparaten verschieden grossen Einfluss auf die Katalyse aus.

11. In Gegenwart von Natriumhydroxyd entsteht ebenfalls Wasserstoff, nur ist in diesem Falle die doppelte Menge der Base nötig.

12. Die Wirkung von Baryum- und Natriumhydroxyd wird damit zu erklären versucht, dass die Hydroxylionenkonzentration von entscheidendem Einflusse ist, und die Dissoziation des Hydrazins sehr weit zurückgedrängt wird. Demnach würde das undissociierte Hydrazin glatt in N_2 und $2 H_2$ zerfallen.

13. Folgende Auffassung von dem Mechanismus der Zersetzung würde sich aus dem Vorhergehenden ergeben: das Hydrazin zerfällt am Platin zuerst in Stickstoff und Wasserstoff (dass eine derartige Reaktion theoretisch möglich ist, ist aus den Kurven zu ersehen), und der Wasserstoff reduziert im Entstehungszustande sogleich zwei weitere Mole Hydrazin zu Ammoniak. Wird nun durch die Anwesenheit starker Basen die Dissociation des Hydrazins zurückgedrängt, so wird die Reduktionsfähigkeit des entstehenden Wasserstoffs teilweise gelähmt: er kann in Gasform entweichen. Ist der Zusatz von Baryum- oder Natriumhydroxyd unendlich gross, so findet keine Reduktion statt; sind die Basen dagegen gar nicht vorhanden, so wird der gesamte Wasserstoff zur Reduktion, also zur Bildung von Ammoniak aufgebraucht.

14. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist fast proportional der Menge des Katalysators; das Maximum des zersetzten Hydrazins liegt bei 93 %.

15. Die Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit sind, soweit vorhanden, der Platinkonzentration proportional.

16. Die Reaktionsordnung erwies sich abhängig von der Beschaffenheit des Platinmohrs; eine bestimmte Reaktionsordnung konnte nicht konstatiert werden.

17. Glas übt einen merklichen Einfluss auf die Katalyse aus.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

Stuttgart, Laboratorium für Elektrochemie und Technische Chemie der Technischen Hochschule. März 1913.

Antwort auf den Aufsatz Tammanns: „Über Herrn A. Smits' neue Theorie der Allotropie"[1].

Von

A. Smits.

(Eingegangen am 17. 6. 13.)

In obigem Aufsatz schickt Tammann die Anmerkung voraus, dass sich in meiner Antwort auf seine Abhandlung: „Zur atomistischen Theorie des Polymorphismus," der ruhige akademische Ton vermissen lässt. Ungeachtet dessen scheint er diesen Ton sehr nachahmenswert gefunden zu haben, denn man kann schwierig behaupten, dass der Ton Tammanns akademischer ist.

Tammann fängt seine Kritik an mit der Mitteilung, dass er jetzt etwas „gründlicher" auf die neue Theorie eingehen wolle, und meint, auf vier Annahmen hinweisen zu müssen, deren ich mich, zum Teil ausgesprochen, zum Teil auch unausgesprochen, bedient haben soll.

Weil nur die vierte Annahme richtig ist, ausgenommen dass sie die Gasphase vernachlässigt, die erste ganz falsch ist, und die zweite und dritte die Sache falsch ausdrücken, will ich noch einmal folgendes hervorheben.

I. die Theorie der Allotropie nimmt, wie schon so oft mitgeteilt wurde, an, dass jede Phase eines sich unär verhaltenden Systems mindestens aus zwei in innerlichem Gleichgewicht sich befindende Molekelarten besteht, welche letztere als die Komponenten des Pseudosystems zu betrachten sind.

II. Wenn keine Tatsachen vorliegen, welche uns mit einiger Wahrscheinlichkeit etwas über das Pseudosystem lehren, so sind wir natürlich bei der Angabe der Pseudofigur vollkommen frei. — In dieser Periode kann es selbstverständlich sich nur darum handeln, darzutun, dass man ein System verschiedener Molekelarten hat, welche bei unärem Verhalten miteinander im Gleichgewicht sind, und weiter, dass die verschiedenen Phasen sich unter anderem durch ihre verschiedene Lage des innerlichen Gleichgewichts voneinander unterscheiden.

In diesem Falle entwirft man natürlich die einfachste Vorstellung, welche uns instand setzt, das unäre System zu erklären. — Wenn

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 728 (1913).

unsere Kenntnis des Pseudosystems durch geeignetes Experimentieren zunimmt, so ändert man die Darstellung derart, dass diese mit den beobachteten Erscheinungen übereinstimmt.

So ist es in verschiedenen Fällen schon gelungen, den Typus des Pseudosystems mit grosser Wahrscheinlichkeit festzustellen (Phosphor, Cyan, Quecksilberjodid u. a.).

Hierbei muss darauf hingewiesen werden, dass, wie ich deutlich angegeben habe, nicht ebensoviel Molekelarten angenommen zu werden brauchen, als es Kristallarten gibt.

Ich habe gezeigt, dass das unäre System drei Kristallarten enthalten kann, wenn die Mischkristallreihe des Pseudosystems zwei Diskontinuitäten enthält usw., und ich habe dieses mit Figuren erläutert. Ein jeder sieht sofort ein, dass, solange es unsicher ist, ob eine Kristallart dem Bestehen einer Diskontinuität in der Mischkristallreihe oder einer neuen Pseudokomponente zugeschrieben werden muss, es der Übersichtlichkeit wegen sich empfiehlt, die einfachste Möglichkeit anzunehmen. Dieses hat Tammann offenbar nicht bedacht.

Natürlich ist mit Wahrscheinlichkeit das Feststellen des Typus des Pseudosystems vorläufig unser erstes Ziel, aber damit ist dann auch schon sehr viel zu erreichen, denn dadurch wird es oft, wie bei den obengenannten Stoffen, möglich sein, Tatsachen zu erklären, welche zuvor vollkommen unverständlich waren[1]).

Schreiten wir jetzt zur Kritik der weitern Bemerkungen Tammanns, so ist an der ersten Stelle zu erwähnen, dass er unbegreiflicherweise nochmals auf seine Fig. 2[2]) zurückkommt, bei welcher Gelegenheit ich erfahre, dass er mir damit einen „guten Rat" geben wollte.

Es tut mir leid, diese gute Absicht Tammanns verkannt zu haben, aber seine Figur lässt sich doch nicht anders deuten, als, wie ich schon tat, „eine unlogische und fehlerhafte Anwendung der Prinzipien der Theorie der Allotropie". — Aus dem Umstand, dass ich hierbei voriges Mal den Grund nicht angab, konkludiert Tammann, dass ich diesen offenbar auch nicht habe nennen können.

Ich war in der Tat verwundert, dieses zu lesen, denn den Grund nannte ich nicht, weil er im Zusammenhang mit dem Vorangehenden so sehr auf der Hand lag, dass ich meinte, erwarten zu können, dass Tammann ihn selbst hätte finden können.

---

[1]) Die Fortsetzungen der betreffenden Publikationen werden bald in dieser Zeitschrift erscheinen.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 101 (1913).

Nun dieses nicht der Fall gewesen ist, will ich hier das schwierige Problem für Tammann lösen!

Betrachten wir obengenannte Fig. 2 Tammanns, und setzen wir die Linie für das innerliche Gleichgewicht in der flüssigen Phase *KlO* etwas weiter fort, als es Tammann beliebte, dann sehen wir, dass diese Linie noch zwei andere Schmelzlinien schneidet, nämlich die Verlängerung der Linie *bc* und diejenige der Verlängerung *bc'*.

Auch diese Schneidungen haben ihre Bedeutung und sind vollkommen ebenso wichtig als diejenigen, welche Tammann gezeichnet hat. — Diese Schneidungen sagen nämlich aus, dass sich aus der Flüssigkeit nicht zwei, sondern vier feste Phasen absetzen können. Auf diese Weise käme also Tammann mit seiner vollkommen fehlerhaften Anwendung der Theorie der Allotropie zu dem Schluss, dass das Eigentümliche der Erscheinung Monotropie darin besteht, dass sich in diesem Falle eine stabile und drei metastabile feste Modifikationen bilden können. — Auf schönste Weise wird hierdurch demonstriert, warum ich den „guten Rat“ Tammanns nicht akzeptieren konnte.

Ebenso fehlerhaft ist es, dass Tammann meint, mit seinen thermodynamischen Betrachtungen hier etwas erreichen zu können. Er scheint noch immer nicht eingesehen zu haben, dass er auf diesem Wege schliesslich nur dasjenige findet, was er a priori in seine Betrachtungen eingeführt hat, aber in einem thermodynamischen Kleid. Seine sogenannte thermodynamische Rechtfertigung ist denn auch ohne jede Bedeutung. Bevor ich weiter gehe, ist es höchst merkwürdig, zu lesen, was Tammann über eine Kontinuität der ζ-Linien einer unterbrochenen Mischkristallreihe im labilen Gebiet sagt. „Während aber der ζ-Kamm über der Dampfdruckkurve eine physikalische Bedeutung hat, kann man sich beim Kamme, den Herr Smits zeichnet, gar nichts denken“. Auch dieses ist gründlich fehlerhaft, denn es steht jetzt vollkommen fest, dass solche Kontinuitäten, welche schon lange für wahrscheinlich gehalten wurden, wirklich vorkommen. — In der letzten Zeit nämlich habe ich mit einem meiner Schüler, Herrn Lobry de Bruyn, das System *KCl—NaCl* studiert, eben im Zusammenhang mit dieser Frage. Unterhalb der kontinuierlichen Schmelzlinie treten, wie N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyj[1]) gefunden haben, im festen Zustande Umwandlungen auf, welche mir auf das mögliche Vorkommen eines kritischen Punktes im Mischkristallgebiet dieser isomorphen Stoffen hinwiesen. Die noch nicht publizierten Untersuchungen von Lobry de Bruyn und mir haben jetzt

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **42**, 186 (1907).

gezeigt, dass dieses in der Tat der Fall ist, und damit ist schon die Kontinuität der ζ-Linie bei Temperaturen, wobei die Mischkristallreihe noch unterbrochen ist, mit vollkommener Sicherheit bewiesen, ungeachtet Tammann, wie er sagt, sich dabei nichts denken kann!

In Antwort auf die Äusserung Tammanns: „Die ältere Theorie steht dem Erfahrungssatze, dass aus normalen Flüssigkeiten sich nur die einander ähnlichen Glieder einer Gruppe bilden, fremd gegenüber, indem sie einen Grund für diese Erfahrung nicht angeben kann", zeigte ich voriges Mal, dass die Theorie der Allotropie diesem Erfahrungssatze nicht fremd gegenüber steht, sondern dass sie zum ersten Male eine rationelle Erklärung dieser Tatsache gibt. — In diesem Beweis habe ich mich einer Schmelzfigur ohne Eutektikum bedient und zitierte dabei meine erste Abhandlung[1]).

Tammann merkt nun in seinem letzten Aufsatz folgendes an. „A. Smits wählt natürlich das Diagramm Fig. 11, weil nach ihm nie Flüssigkeiten vorkommen können, welche mehr von der Molekülart höhern Molekulargewichts enthalten als eine ihrer Kristallarten. — Einen Grund für diese ad hoc gemachte Rettungshypothese kann aber Herr Smits nicht angeben" usw.

Das ist vollkommen unrichtig!

Erstens ist hier von ad hoc gar nicht die Rede; ich bediente mich einer Konklusion, welche ich schon in meiner ersten Abhandlung über diesen Gegenstand machte (1911). Die damals gemachte Bemerkung, S. 434, lautet:

„Wenn nämlich B ein Polymeres von A ist, und das pseudobinäre System ein Eutektikum besitzt, dann sagt dies aus, dass Flüssigkeiten ac existieren, welche mehr Polymere enthalten als die koexistierenden festen Phasen ad, und dieses ist in so hohem Masse unwahrscheinlich, dass wir die Fig. 13 für den Fall von Polymerie nicht mehr zu betrachten brauchen." Ich hätte noch zufügen können, dass dann auch die mit den festen Phasen koexistierenden Dämpfe mehr Polymere enthalten würden als die festen Phasen. Dieser damals von mir gemachte Schluss ist nicht allein in hohem Masse wahrscheinlich, sondern wurde bei drei pseudobinären Systemen sofort bestätigt gefunden. Hollmann[2]) hatte geglaubt, beim System Acetaldehyd-Paraldehyd ein Eutektikum gefunden zu haben. Dieses Resultat wurde von mir im Zusammenhang mit obengenanntem Schluss bezweifelt, und bei den Untersuchungen,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 421 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 129 (1903).

welche ich mit Dr. de Leeuw anstellte, wurde denn auch gefunden, dass die Beobachtung Hollmanns fehlerhaft war, und dass keines von den drei pseudobinären Systemen: Acetaldehyd-Paraldehyd, Acetaldehyd-Metaldehyd und Paraldehyd-Metaldehyd ein Eutektikum besitzt[1]). Wir sehen also, dass ich für die Benutzung meiner Fig. 11 für den Fall von Association mehrere Gründe habe, und dass ich also mit vollem Recht von einer zum ersten Male rationellen Erklärung sprechen konnte.

Und jetzt kommen wir zu der Bemerkung Tammanns betreffend meine experimentellen Studien. Ich muss sagen, dass er diese auf „akademische Weise" einleitet. Es gefällt mir aber nicht, hier seine Worte, welche nur ihn selber treffen können, zu wiederholen oder in gleicher Weise zu beantworten. Nur das Sachliche interessiert uns, und dann muss ich betonen, dass es mich im Zusammenhang mit den Bemerkungen Tammanns, betreffend der Theorie, gar kein Wunder nimmt, dass er nicht einsieht, dass meine Experimente mit den Fragen der neuen Theorie aufs engste zusammenhängen. Meine ersten Versuche auf diesem Gebiete bezweckten, darzutun, dass die unären Phasen zusammengesetzt[2]) sind, weil dieses die erste Annahme der Theorie der Allotropie ist. Diese Versuche liegen also nicht, wie Tammann meinte, weit von der Theorie ab, sondern waren die, welche zuerst angestellt werden mussten. Die Resultate gaben zu gleicher Zeit wichtige Anweisungen in betreff des Typus der Pseudofiguren.

Auch was die Experimente selber anbelangt, sind die Bemerkungen Tammanns ohne jeden Grund, er vergisst, dass er es hier mit einer sehr empfindlichen Arbeitsmethode zu tun hat, wobei man sich natürlich mit grösster Sorgfalt Rechenschaft von den verschiedenen Fehlerquellen gegeben hat. Das hierbei benutzte Widerstandsthermometer ist schon früher von Dr. de Leeuw[3]) beschrieben worden und hat die Eigenschaft, Temperaturänderungen bis auf 0·001° genau mit ausserordentlich grosser Geschwindigkeit anzugeben. Die Glasmasse ist sehr gering, so dass, wenn das Thermometer aus einem Bad von 100° plötzlich in ein anderes von 15° eingeführt wird, es innerhalb 15 Sekunden bis auf 0·01° die Temperatur des kältern Bades angibt.

Mit diesem Thermometer arbeitend konnten wir natürlich vollkommen sicher sein, dass die von dem Thermometer angegebene Temperatur diejenige des umgebenden Phosphors war. Die Bedeutung der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 269 (1911).
[2]) Das ist nicht identisch mit associiert, wie Tammann zu meinen scheint.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 303 (1911).

beobachteten Erscheinung ist denn auch nicht zu bezweifeln. — Weiter kann noch erwähnt werden, dass natürlich immer die ganze Abkühlungskurve beobachtet worden ist, aber nur der meist wichtige Teil mit einer ununterbrochenen Linie angegeben wurde. Der Gang des Thermometers kurz vor und kurz nach der Impfung wurde selbst alle 5 Sekunden beobachtet, aber die Beobachtungen wurden in der Zeichnung absichtlich nicht angegeben, weil sie ohne besondern Wert sind.

Auch die letzte Bemerkung Tammanns bezüglich der Versuche mit HgJ_2 ist ohne jede Bedeutung. Er sagt: „Konnte wirklich bei der Überführung der dünnwandigen Glaskapillaren mit dem gelben HgJ_2 aus dem Bade von 205° bis 215 in das Bad von 130° in keinem Punkt des gelben HgJ_2 die Temperatur unter 127° gesunken sein? Gerade über diesen Hauptpunkt ist wiederum nichts mitgeteilt worden. Wieder bleibt der Leser im Dilemma.“ — Die Antwort auf seine Frage hätte Tammann sich aber selber geben können, denn es ist doch vollkommen deutlich, dass die Resultate nur erhalten worden sind, wenn die Glaskapillare plötzlich in das Ölbad von 130° eingesenkt wurde. — Wenn dieses nicht plötzlich geschah, d. h. wenn absichtlich die Gelegenheit gegeben wurde, dass die Temperatur der Kapillare vorübergehend unter 127° sank, dann trat die Übergangserscheinung von gelbem zu rotem HgJ_2 nicht auf, weil dann durch die langsamere Abkühlung das Entmischungsgebiet nicht erreicht wurde. Ich könnte hier noch mehr anführen, doch dieses genügt. — Auch an der Richtigkeit der Resultate betreffend HgJ_2 ist nicht zu zweifeln.

Zum Schluss macht Tammann eine merkwürdige Mitteilung, indem er sagt, dass „solche Darstellungen schon vor Beginn der Studien des Herrn A. Smits ausgeführt sind“. In der Literatur findet man diese aber nicht, und so liegt es auf der Hand, dass Tammann uns hier sagen will, dass er selber diese Darstellungen ausgeführt hat.

Ich nannte diese Mitteilung merkwürdig, und nicht ohne Grund, denn wie reimt sich das mit dem Umstand, dass ich jetzt, nachdem die Theorie ausführlich besprochen und erläutert worden ist, zum zweiten Male verpflichtet bin, die Beschwerden Tammanns nur als Missverständnisse zurückzuweisen?

Dass Tammann nicht eingesehen hat, dass hier in der Tat eine neue Theorie der Allotropie vorliegt, das ist vollkommen deutlich, und ebenso deutlich ist es, dass er den Einfluss, welchen diese Theorie auf die weitere Entwicklung der chemischen Wissenschaft haben kann, nicht sieht. — Weil diese Sache nun einmal aufs Tapet gebracht worden ist, will ich für die Leser dieser Zeitschrift in ein paar Worten hier meine An-

sichten mitteilen. Es sei dann darauf hingewiesen, dass man seit einiger Zeit, in der Meinung, die Systeme von einer Komponenten erforscht zu haben, nach kompliziertern Systemen gegriffen und dabei beinahe vergessen hat, dass auch bei den Systemen von einer Komponenten noch so viel Rätselhaftes ungelöst liegengeblieben war. Mir ist es nun vorgekommen, dass jetzt die Zeit angebrochen ist, sich wieder den Systemen von einer Komponenten zuzuwenden, um, bereichert mit der durch das Studium der kompliziertern Systeme gewonnenen Kenntnis, die vielen noch unerklärten Probleme bei den einfachen Stoffen zu lösen. — Dazu ist, meiner Einsicht nach, die Theorie der Allotropie berufen, und die Zukunft wird ohne Zweifel lehren, dass hier nicht zu viel gesagt worden ist.

Zusammenfassung.

Es wurde dargetan, dass auch in dem Aufsatz Tammanns: „Über Herrn A. Smits neue Theorie der Allotropie“, nur höchst bedenkliche Missverständnisse und Fehler vorkommen, und dass seine Verteidigung daher auch nicht in einem Fall stichhaltig ist.

Amsterdam, 15. Juni 1913.

Über das Zustandsdiagramm des Wassers.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1913. Vorgelegt in der Sitzung vom 21. Dez. 1912.)

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 6. 6. 13.)

Die Thermodynamik[1]) lässt eine Klassifikation der polymorphen Formen nach der gegenseitigen Lage ihrer Flächen des thermodynamischen Potentials, der ζ-Funktion, zu. Diejenigen Formen, deren ζ-Flächen sich nicht schneiden, gehören derselben Gruppe an. Diese Klassifikation setzt im Gegensatz zur ältern Theorie des Polymorphismus (Roozeboom) eine gewisse Verwandtschaft der ζ-Flächen der Formen einer Gruppe voraus, die sich darin äussert, dass sich diese ζ-Flächen untereinander nicht schneiden, während den Formen verschiedener Gruppen dieses Kennzeichen näherer Verwandtschaft fehlt.

Die Annahme einer solchen Verwandtschaft der ζ-Flächen der Formen einer Gruppe kann nur durch die Erfahrung erwiesen werden. Die Mittel, die uns hierzu geboten werden, sind folgende:

1. Der Nachweis, dass sich von zwei Formen einer Gruppe die eine instabilere im ganzen Zustandsfelde der stabilern Form in Berührung mit der stabilern in diese umwandelt. Damit wäre der Nachweis geliefert, dass die ζ-Fläche der instabilern Form über dem ganzen Zustandsfelde der stabilern oberhalb der ζ-Fläche dieser Form liegt, dass also ein Sichschneiden beider ζ-Flächen nicht eintritt.

2. Die Tatsache, dass die Gleichgewichtskurven der instabilern Form mit stabilen Phasen, deren Zustandsfelder das Zustandsfeld der stabilern Form begrenzen, in das Zustandsfeld der stabilern Form fallen, würde beweisen, dass die instabilere Form wirklich im ganzen Zustandsfelde der stabilern instabiler ist als diese.

3. Da die Gleichgewichtskurven zweier instabiler Formen die Gleichgewichtskurve zweier stabilerer schneiden können, ohne dass der

[1]) Zur Thermodynamik der Gleichgewichte in Einstoffsystemen. Göttinger Nachrichten, 1911, S. 325, und Ann. d. Phys. [4] 40, 297 (1913).

Schnittpunkt die Eigenschaften eines Tripelpunktes hat, so wäre, wenn man vor dieser Tatsache stände, der Schluss zu ziehen, dass an beiden Gleichgewichten sich je zwei verschiedene Formen beteiligen, und dass zwei von diesen vier Formen stabiler und zwei instabiler sein müssen.

Es ist also ein Sichschneiden zweier Gleichgewichtskurven ohne Bildung eines Tripelpunktes das Kriterium für die Existenz von vier Formen, für welche nach den Methoden 1 oder 2 die Frage nach der Stabilitätsbeziehung zu entscheiden wäre.

In dieser Weise könnte die Annahme einer nähern Verwandtschaft der ζ-Flächen verschiedener Formen experimentell geprüft werden.

Bei der Ausarbeitung des Zustandsdiagrammes des Wassers bin ich früher[1]) auf zwei Gleichgewichtskurven gestossen, deren Schnittpunkt aber merkwürdigerweise die Eigenschaften eines Tripelpunktes nicht zeigte.

Erhöht man den Druck auf gewöhnlichem Eise bei Temperaturen über -30^0 auf 2400—2800 kg, so tritt unter starker Volumverkleinerung die Bildung einer dichtern Eisart, des Eises III, ein. Wandelt man durch weitere Volumverkleinerung die ganze Menge oder einen grössern Teil des gewöhnlichen Eises in das Eis III um, so gelangt nach einer stärkern Volumvergrösserung der Druck auf die Gleichgewichtskurve *ab*, Fig. 1, und bewegt sich bei der Abkühlung oder Erwärmung auf der Kurve *ab*. Da die Erwärmung besonders langsam und gleichmässig ausgeführt werden kann, so wurde die Bestimmung der Koordinaten dieser Gleichgewichtskurve während der Erwärmung der bei verschiedenen Versuchen aus recht verschiedenen Mengen der beiden Eisenarten bestehenden Füllung, deren Gesamtmenge 100 g betrug, bei fast konstantem Volumen vorgenommen. Bei vier verschiedenen Versuchen differierten die Drucke bei derselben Temperatur um nicht mehr als 10 kg.

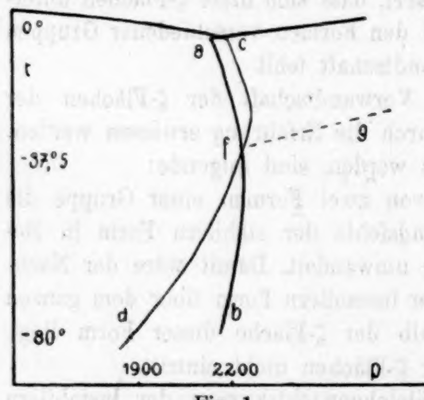


Fig. 1.

Erhöht man aber den Druck auf gewöhnlichem Eise bei Temperaturen zwischen -70 bis -80^0 bis 2600—2800 kg, so fällt der Druck nicht auf die Gleichgewichtskurve *ab*, sondern auf die Gleich-

[1]) Kristallisieren und Schmelzen, 1903, S. 330 und Ann. d. Phys. [4] 2, 1 (1900).

gewichtskurve *cd*, und bei der Erwärmung bewegt er sich auf der Gleichgewichtskurve *cd*, es hat sich also eine andere Eisart, das Eis II, gebildet.

Die beiden Gleichgewichtskurven schneiden sich bei — 37·5°. Bei Temperaturen unter — 40° ist die Differenz der Drucke bei derselben Temperatur recht erheblich, bei Temperaturen über — 40° wird dieselbe allerdings recht klein, übersteigt aber meiner Ansicht nach die möglichen Fehler. (Tabelle 1.)

Tabelle 1.

Gleichgewichtsdrucke auf den Kurven *ab* und *cd*.

	ab	*cd*	*Δ*
— 70°	2220	2000	220
— 50	2250	2125	125
— 40	2255	2223	32
— 37·5	2245	2245	0
— 32·0	2231	2252	— 21
— 22·0	2200	2224	— 24

Den Schnittpunkt der beiden Kurven *ab* und *cd* hat Roozeboom[1]) als einen Tripelpunkt angesprochen und eine weitere Gleichgewichtskurve *fg* gefordert, die in den Schnittpunkt *f* von *ab* und *cd* treffen sollte. Roozeboom hat aber übersehen, dass, wenn diese Auffassung zulässig wäre, bei der Erwärmung der beiden Syteme *p* und *t* zuerst das Kurvenstück *bf* und dann das Stück *fc* oder zuerst das Stück *df* und dann das Stück *fa* durchlaufen müssten, weil, wenn der Punkt *f* ein Tripelpunkt wäre, in diesem Punkt eine der Phasen sich umwandeln müsste. Ausserdem müsste, wenn der Punkt *f* wirklich ein Tripelpunkt wäre, während der Erwärmung bei fast konstantem Volumen der Druck eine Zeitlang sich konstant erhalten, nämlich während der Umwandlung, die in diesem Punkt unter Wärmeabsorption vor sich gehen sollte. Während dieser Wärmeabsorption eilt die gemessene Badtemperatur der Temperatur an der Umwandlungsgrenze voraus, infolgedessen müsste man auf der *pt*-Kurve ein Stück konstanten Druckes, welches dem Tripelpunkt entspricht, finden. Da auch dieses Kennzeichen dem Punkte *f* fehlt, so darf man wohl mit Sicherheit behaupten, dass *f* nicht die Eigenschaften eines Tripelpunktes besitzt.

Vor kurzem ist P. W. Bridgman[2]) in einer ausgezeichneten Arbeit unter anderem auch auf diese Frage gekommen. Er hat eine Umwandlungskurve gefunden, welche nahezu den Verlauf von *fg* hat, und

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte I, S. 200 und 204 (1901).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **77**, 377 (1912).

glaubt, dass diese in den Schnittpunkt f trifft. Indem er ferner die Existenz der Kurvenstücke fc, Fig. 1, in Abrede stellt und die Erfahrung betont, dass die Umwandlung auf seiner neuen Gleichgewichtskurve nur bei Temperaturerhöhung, nicht aber bei Temperaturerniedrigung eintritt, gelangt Bridgman zu einer möglichen Lösung des Rätsels. In Fig. 2 geben die voll ausgezogenen Kurven den betreffenden Teil des Diagramms in der Auffassung von Bridgman wieder.

Die Existenz der von Bridgman gefundenen neuen Gleichgewichtskurve kann ich bestätigen. Dass ich dieselbe früher nicht gefunden hatte, ist darauf zurückzuführen, dass ich bei konstanter Temperatur den Druck erhöht hatte, dabei auch die Umwandlungskurve bei steigendem und fallendem Druck überschritten hatte, die Umwandlung aber nicht eingetreten war, was auch Bridgmans Angaben bestätigen. Hätte ich damals das aus dem gewöhnlichen Eise bei — 80° durch Druckerhöhung gebildete Eis bei fast konstantem Volumen unter dem Ausgangsdruck von mindestens 2300 kg erwärmt, so wäre die Existenz der von Bridgman gefundenen neuen Gleichgewichtskurve fg nicht verborgen geblieben. Das Auffinden der neuen Gleichgewichtskurve löst aber meiner Auffassung nach das Rätsel nicht, denn man darf die Erfahrungen auch etwas anders gruppieren, als es Bridgman getan hat.

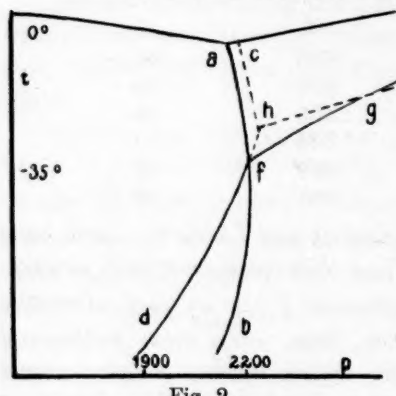


Fig. 2.

1. Der Unterschied der von mir bei sehr langsamer Erwärmung (8 Stunden von — 80 bis — 20°) bei fast konstantem Volumen von 100 g Wasser verfolgten Gleichgewichtskurven ab und cd, Fig. 1, stellte sich oberhalb ihres Schnittpunktes f immer wieder heraus. Wenn dieser Unterschied auch nur 20—30 kg beträgt, so hat man doch allen Grund, ihn als wirklich bestehend zu betrachten, da er ums Zehnfache die Empfindlichkeit des Manometers übertrifft, und in drei Paaren abwechselnd ausgeführter Versuche immer wieder auftrat. Ich kann also P. W. Bridgman, der diesen Unterschied für zu gering erklärt, als dass man denselben als sicher erwiesen betrachten darf, nicht zustimmen.

2. Die Umwandlungskurve fg Bridgmans, Fig. 2, krümmt sich nach Bridgmans Angaben auffallend stark, stärker als die Schmelz-

kurve des Eises III, was nicht zu erwarten ist. Man kann sich also der Annahme, dass die beiden Punkte **Bridgmans** der Kurve *fg* bei kleinern Drucken bei etwas zu tiefen Temperaturen liegen, kaum erwehren. Es wäre also sehr wohl möglich, dass die Kurve *fg* garnicht, wie **Bridgman** annimmt, in den Schnittpunkt *f* der beide Kurven *ab* und *dc* trifft, sondern in einen etwas höher gelegenen Punkt *h*, Fig. 2. Verlegt man bei kleinern Drucken bis 2500 kg die beiden Punkte **Bridgmans** der neuen Umwandlungskurve *fg* zu etwas höhern Temperaturen, so trifft dieselbe nicht in den Punkt *f*, sondern in den Punkt *h*, Fig. 2. Auf der Kurve *dfhc* müsste dann bei *h* ein Knick entstehen, auf dessen Existenz auch meine frühern Messungen hinweisen.

Welche der beiden dargelegten Deutungen der Beobachtungen zutrifft, kann nur durch eine neue, auf diesen Punkt gerichtete Untersuchung entschieden werden.

Vergleich der Koordinaten der von Bridgman 1911 und der von mir 1900 bestimmten Gleichgewichtskurven.

In folgenden Tabellen sind für die von **Bridgman** angegebenen Gleichgewichtsdrucke die aus meinen frühern[1]) Bestimmungen interpolierten Gleichgewichtsdrucke angegeben.

Schmelzkurve des Eises I.

t°	*p* in kg Bridgman	alte Bestimmung	Δ	neuere Bestimmung[2])
0·0	1	1	1	1
— 5·0	610	600	— 10	600
— 10·0	1130	1140	+ 10	1120
— 15·0	1590	1620	+ 30	1560
— 20·0	1970	2040	+ 70	1950
— 22·0	2115	2175	+ 60	—

Schmelzkurve des Eises III.

	Bridgman	alte Bestimmung	Δ
— 22·0	2115	2210	+ 95
— 20·0	2510	2600	+ 90
— 18·5	2910	3020	+ 110
— 17·0	3530	3420	— 110

Gleichgewichtskurve I—III. (Fig. 1. *ab*)

	Bridgman	alte Bestimmung	Δ
— 30·0	2156	2220	+ 64
— 40·0	2178	2258	+ 80
— 50·0	2160	2250	+ 90
— 60·0	2117	2240	+ 123

[1]) Loc. cit. Ann d. Phys. **2**, 1 (1900).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 609 (1910).

Gleichgewichtskurve I—II. (Fig. 2. *dh*)

	Bridgman	alte Bestimmung	Δ
— 35·0	2164	2260	+ 96
— 45·0	2072	2170	+ 98
— 55·0	1980	2100	+ 120
— 65·0	1886	2030	+ 144
— 75·0	1794	1940	+ 146

Da von drei Gleichgewichtskurven zwischen 2100 und 2200 Punkte beider Beobachter vorliegen, so lässt sich die Frage entscheiden, ob das Manometer **Bridgmans** und das Manometer 1900 in ihren Angaben sich unterscheiden. Man ersieht, dass die Differenzen der Angaben von **Bridgman** und meine alten Angaben auf den drei Gleichgewichtskurven in der Nähe des Tripelpunktes fast dieselben sind. Die Differenz beträgt nämlich auf der Schmelzkurve des Eises I 60 kg und auf der Gleichgewichtskurve I—III 64 kg, also im Mittel 62 kg. Auf der Schmelzkurve III ist diese Differenz, entsprechend dem grossen Einfluss der Temperatur auf den Gleichgewichtsdruck etwas grösser, nämlich 95 kg. Der Unterschied von 33 kg würde einer Temperaturdifferenz von 0·16° entsprechen. Die Bestimmungen sind also in der Nähe des Tripelpunktes von beiden Beobachtern mit sehr befriedigender Übereinstimmung ausgeführt worden, nur zeigt das Manometer 1900 einen um etwa 62 kg höhern Druck als das Manometer **Bridgmans** an.

Auf der Schmelzkurve des Eises I nehmen die Differenzen mit abnehmendem Druck, wie zu erwarten war, ab. Auf der Schmelzkurve des Eises III ist der Einfluss des Drucks auf die Gleichgewichtstemperatur besonders klein, die abnorme Abweichung der beiden Kurven bei 3500 kg könnte also hier zum Teil auch durch eine geringe Verschiedenheit in den Fehlern der Temperaturbestimmung beider Beobachter bedingt sein.

Bei tiefern Temperaturen werden die Differenzen zwischen den Angaben der Koordinaten der beiden Umwandlungskurven merklich grösser. Hier kann natürlich der Grund der Abweichung nicht auf die Differenz in den Angaben beider Manometer zurückgeführt werden, derselbe ist folgender. Meine neuen Bestimmungen dieser Gleichgewichtsdrucke mit Mengen von 10 g Wasser lehrten, dass die Einstellungen des Gleichgewichtsdrucks nach Volumänderungen bei konstanter Temperatur sehr viel grössere Grenzen des Gleichgewichtsdrucks ergaben als meine frühern mit der zehnfachen Eismenge ausgeführten. Die Gleichgewichtsdrucke können also mit kleinern Eismengen bei tiefern Temperaturen viel weniger genau ausgeführt werden als mit grössern

Eismengen. Diese Tatsache ist auch verständlich, wenn man bedenkt, dass mit abnehmender Menge die Berührungsfläche der beiden Eisarten bei gleicher Verteilung der Masse auf beide Phasen abnimmt. Da die Geschwindigkeit, mit welcher der Druck nach einer Volumänderung dem Gleichgewichtsdruck zustrebt, der Berührungsfläche proportional ist, so wird mit abnehmender Masse auch die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung abnehmen. Die Gleichgewichtseinstellung wird sich um so mehr verschlechtern, je grösser die Volumänderung bei der Umwandlung ist (grössere Volumänderung wirkt hinreichender Berührung der beiden Phasen entgegen), und je tiefer man in das Temperaturgebiet, in dem die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit mit der Temperatur abnimmt, gelangt. Aus diesen Gründen dürfte wohl meinen alten Bestimmungen gegenüber den von Bridgman bei tiefern Temperaturen der Vorzug zu geben sein, und die durch jene festgelegte Form der Kurven dürfte richtiger als die von Bridgman und die neu bestimmte Form der Kurven sein. An den alten Bestimmungen müsste natürlich eine konstante, bisher aber nicht genügend bekannte Druckkorrektion angebracht werden.

Die Lage der Gleichgewichtskurven I—II und I—III′[1]).

1. Zur Herstellung von Eis II wurde auf 10 g gewöhnlichem Eise, das sich in einer Hülse aus dünnem Kupferblech befand, und von einer Mischung aus 55 Volumprozenten Toluol, 30 Volumprozenten Schwefelkohlenstoff und 15 Volumprozenten Pentan umgeben war, der Druck bei -62^0 auf 2500 kg erhöht. Bei diesem Druck begann die Umwandlung des gewöhnlichen Eises in das Eis II. Nach vollständiger Umwandlung des gewöhnlichen Eises durch Volumverkleinerung und nachträglicher Drucksteigerung auf 3000 kg zur Umwandlung von eventuellen Resten des gewöhnlichen Eises wurde $^1/_3$ der Eismenge in das gewöhnliche Eis zurückverwandelt, und dann bei fast konstantem Volumen während langsamer Erwärmung die Badtemperatur und der Druck nach je drei Minuten beobachtet. Die betreffenden Punkte bilden die Linie 1, *abcdef*, Fig. 3. Auf der Linie *ab* sind die Eisarten I und II miteinander im Gleichgewicht, während der Temperatur- und Drucksteigerung nimmt die Menge des Eises I langsam ab. Im Punkte *b* erhält sich der Druck vier Minuten fast konstant, was als Zeichen betrachtet werden darf, dass hier ein Tripelpunkt durchschnitten wird. Dann beginnt

[1]) Im folgenden wird die früher von mir als III bezeichnete Form als III′ bezeichnet werden, weil sich herausgestellt hat, dass noch eine stabilere Form der Gruppe III als die alte Form III existiert.

der Druck bei steigender Temperatur zu fallen, ein Zeichen, dass die Form II durch eine neue Form, das Eis III′, ersetzt worden ist. Das System ist nun offenbar auf eine neue Gleichgewichtskurve gelangt. Zwischen *c* und *d* wird offenbar ein zweiter Tripelpunkt durchschritten, da hier der Druck sich fast 20 Minuten lang konstant erhält. Hier verschwindet das Eis III′. Dann beginnt auf *de* die Schmelzung von Eis I, welche in *e* beendigt ist, worauf schliesslich bei weiterer Erwärmung der Druck langsam ansteigt, *ef*.

Dass die Linien *ab* und *bc*, Fig. 3, wirklich mit den Gleichgewichtskurven sehr nahe übereinstimmen, konnte in folgender Weise gezeigt werden. Es wurde zum zweiten Mal das Eis II bei — 60° aus dem Eis I dargestellt, wobei nur die halbe Menge des Eises I, 5 g, in das Eis II umgewandelt wurde, und darauf wurden bei folgenden konstant erhaltenen Temperaturen die Grenzen, zwischen denen der Gleichgewichtsdruck liegen muss, festgestellt, indem die Enddrucke, welche sich fünf Minuten nach einer Volumverkleinerung, resp. Volumvergrösserung von 0·3 ccm eingestellt hatten, beobachtet wurden.

Tabelle 2.

Temperatur	Enddrucke nach Volumvergrösser.	Enddrucke nach Volumverkleiner.	Gleichgewichtsdruck
— 50·1°	1980	2024	2002 (44)
— 40·0	2070	2135	2112 (65)
— 30·1	2200	2190	2195 (10)
— 25·0	2165	2172	2168 (5)

Die Differenzen der Enddrucke sind etwas grösser als bei den alten Versuchen von 1900, bei denen die Eismenge 100 g betrug. In Fig. 3 entsprechen die Spitzen der Pfeile den Enddrucken, die zwischen ihnen liegenden Kreuze den Gleichgewichtsdrucken. Man ersieht, dass das Stück der *pt*-Linie *ab* um 1·2° höher liegt als der entsprechende Gleichgewichtsdruck, weil um diesen Betrag die Badtemperatur der im Innern des Eises voraneilt.

2. Man kann die Verlängerung von *cb* zu tiefern Temperaturen hin verfolgen.

Es lassen sich nämlich Systeme, bestehend aus I und III′ auch im Zustandsfelde von II herstellen, denn I verträgt bei Abwesenheit von II bedeutend höhere Drucke als sie den Gleichgewichtskurven I—II entsprechen, und III′ ist auch bei Temperaturen unterhalb der Gleichgewichtslinie II—III′ recht beständig.

Kühlt man auf 3000 g komprimiertes Wasser bis — 30° oder — 35°

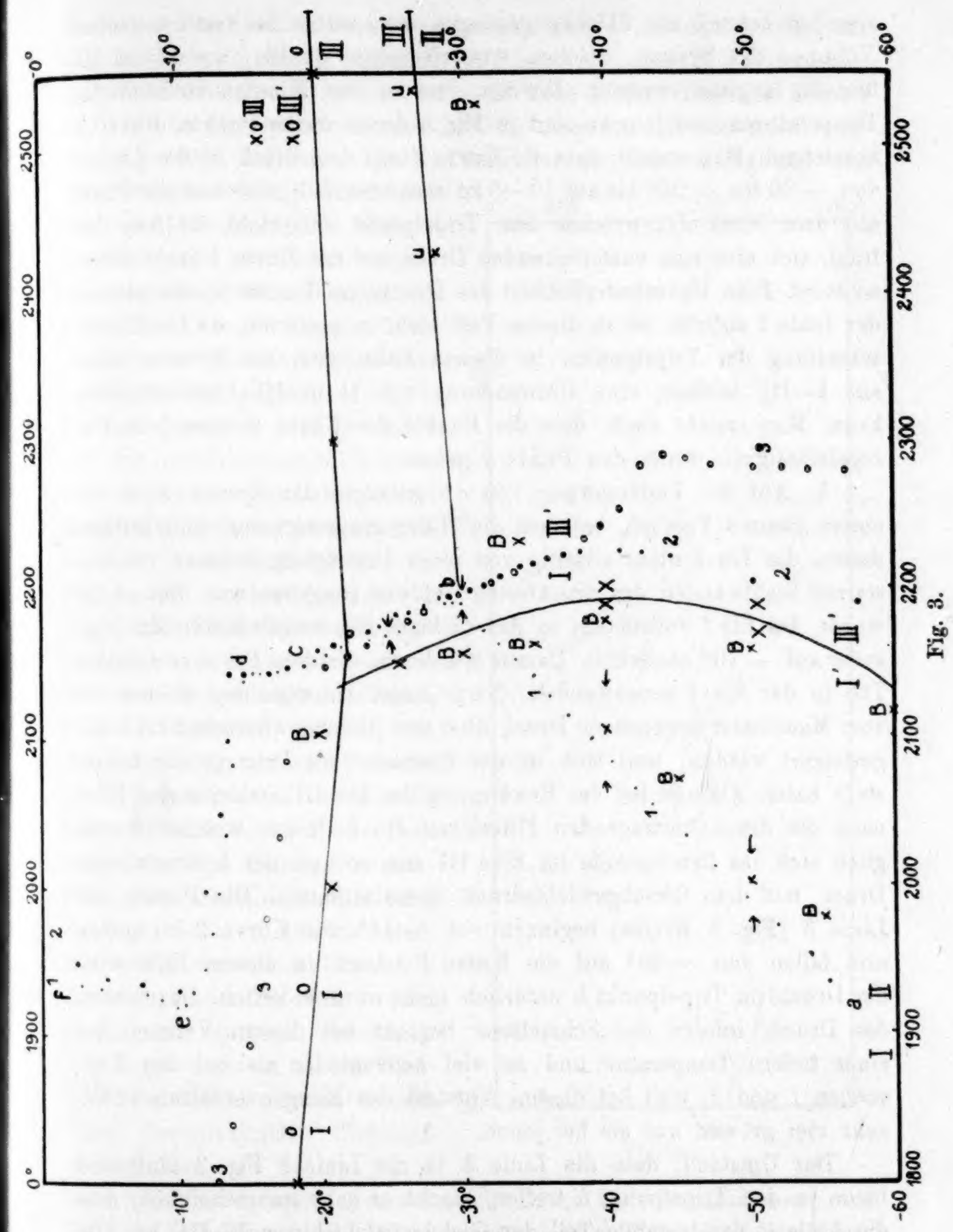


Fig. 3.

ab, so kristallisiert in der Regel das Eis III', welches sich in der Regel bis auf — 70° abkühlen lässt, ohne in das unter diesen Bedingungen stabilere Eis II überzugehen. Erniedrigt man darauf bei — 70° den Druck, so tritt von 2000 kg Ansteigen desselben ein. Nachdem der Druck

ziemlich schnell auf 2190 kg gestiegen war, wurde bei fast konstantem Volumen das System, welches, wie wir sehen werden, aus I und III' besteht, langsam erwärmt. Die von drei zu drei Minuten beobachteten Temperaturen und Drucke sind in Fig. 3 durch starke Punkte, Kurve 2, bezeichnet. Man ersieht, dass die Kurve 2 mit dem Stück *bc* der Linie 1 von — 30 bis — 20° bis auf 10—5 kg zusammenfällt, und dass der Druck auf dem Stück *dc*, welches dem Tripelpunkt entspricht, 2145 kg beträgt, sich also vom entsprechenden Druck auf der Kurve 1 nicht unterscheidet. Eine Unveränderlichkeit des Drucks im Punkte *b*, wie sie auf der Linie 1 auftritt, ist in diesem Fall nicht zu erwarten, da bei Durchschreitung des Tripelpunkts in diesem Falle, weil das System schon aus I—III' besteht, eine Umwandlung von II in III' nicht eintreten kann. Man ersieht auch, dass die Punkte der Kurve 2 ohne jede Unregelmässigkeit durch den Punkt *b* gehen.

3. Auf die Verlängerung von *cb* gelangte das System auch bei einem zweiten Versuch, bei dem die Hülse gesprengt war, und infolgedessen das Eis I nicht allseitig von einer Flüssigkeit, sondern von den starren Stahlwänden des druckfesten Gefässes umgeben war. Bei — 28° wurde das Eis I vollständig in das dichtere Eis umgewandelt und dasselbe auf — 70° abgekühlt. Darauf wurde das dichtere Eis zum grössten Teil in das Eis I umgewandelt. Nach dieser Umwandlung konnte der vom Manometer angegebene Druck über den Gleichgewichtsdruck I—III' gesteigert werden, weil sich in der Eismasse ein Druckgefälle hergestellt hatte. Als nun bei der Erwärmung das Eis III', welches das Eis I nach der druckübertragenden Flüssigkeit hin bedeckte, weicher wurde, glich sich das Druckgefälle im Eise III' aus, so dass der hydrostatische Druck mit dem Gleichgewichtsdruck übereinstimmte. Die Punkte der Linie 3 (Fig. 3 Kreise) beginnen von — 44° zur Kurve 2 zu gehen und fallen von — 38° auf die Kurve 2. Auch in diesem Falle wird der Druck im Tripelpunkt *b* natürlich nicht unveränderlich. Das Sinken des Drucks infolge des Schmelzens beginnt bei diesem Versuch bei einer tiefern Temperatur und ist viel bedeutender als bei den Versuchen 1 und 2, weil bei diesem Versuch das Mengenverhältnis I : III sehr viel grösser war als bei jenen.

Der Umstand, dass die Linie 3 in die Linie 2 Fig. 3 läuft und beide in den Tripelpunkt *b* treffen, macht es sehr wahrscheinlich, dass die Linie 2 der instabile Teil der Gleichgewichtskurve I—III' ist. Um das zu beweisen, musste man von dem Gleichgewicht I—III' ausgehen und zeigen, dass bei relativ langsamer Kühlung *p* und *t* sich in der Weise ändern, wie es die Kurve 2 angibt, und dass schliesslich beim

Erwärmen des Systems eine Gleichgewichtskurve durchlaufen wird, die mit der Kurve 2 Fig. 3 identisch ist.

Zu diesem Zweck wurde bei — 25° ein kleiner Teil des Eises I in III′ durch Druckerhöhung auf 2400 kg umgewandelt und dann langsam abgekühlt, hierbei stieg der Druck auf der Linie *a* Fig. 3a. Bei Temperaturen unter — 50° fiel dann der Druck auf der Linie *b* Fig. 3a. Die Druckänderungen entsprechen also ihrem Vorzeichen nach der Kurve 2 Fig. 3. Nachdem bis — 60° abgekühlt war, wurde wieder langsam erwärmt. Hierbei bewegten sich *p* und *t* auf der durch stehende Kreuze, die den Ablesungen nach je drei Minuten entsprechen, bezeichneten Linie 1. Zum Vergleich sind in Fig. 3a die Punkte der Linie 2 Fig. 3, Kurve 2 Fig. 3a, eingetragen. Die geringen Abweichungen sind darauf zurückzuführen, dass bei Versuch, Linie 2, das Bad kleiner war als beim Versuch, Linie 1, infolgedessen stieg auch beim Versuch, Linie 2, die Badtemperatur bei tiefern Temperaturen viel schneller an als beim Versuch, Linie 1, und die Badtemperatur war beim Versuch 2 der Temperatur im Eise weiter vorausgeeilt als beim Versuch 1. Die Folge hiervon ist ein Sichschneiden beider Linien in der Nähe des maximalen Gleichgewichtsdrucks. In beiden Fällen stellt sich fast derselbe unveränderliche Druck beim Durchschreiten des Tripelpunkts: Wasser—I—III′ her, obwohl beim Versuch: Linie 2, die Menge des Eises I recht gross und beim Versuch: Linie 1, sehr klein war; infolgedessen fällt beim Schmelzen auf der Linie 2 der Druck, während derselbe auf der Linie 1 steigt. Da die Volumabnahme beim

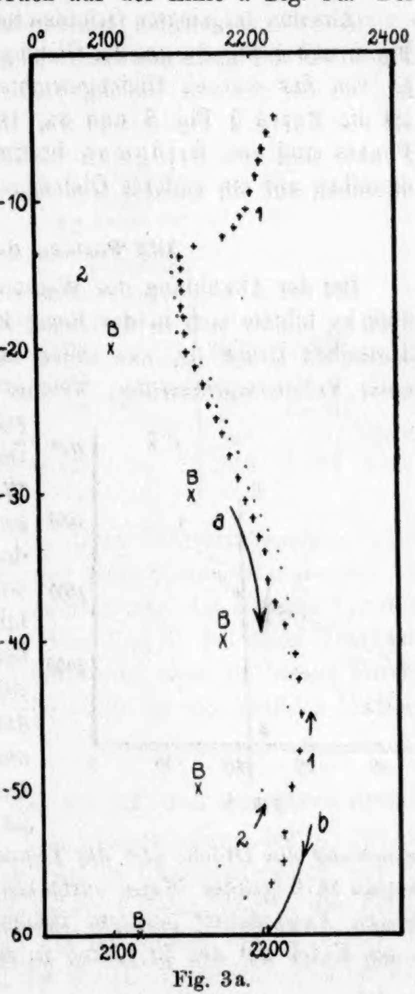


Fig. 3a.

Schmelzen von Eis I viel grösser ist als die Volumzunahme beim Schmelzen von Eis III', die Schmelzwärmen der beiden Eisarten sich aber wenig unterscheiden, so liegen im Schmelzgebiet die alle drei Minuten beobachteten Punkte auf der Linie 1 viel dichter als auf der Linie 2.

Aus den dargelegten Gründen handelte es sich also auf den Kurven 2 Fig. 3 und 1 Fig. 3a um das Gleichgewicht I—III'. Die Kurve 1 Fig. 3a ist von der wahren Gleichgewichtskurve I—III' weniger verschieden als die Kurve 2 Fig. 3 und 3a. Die in Fig. 3a mit *B* bezeichneten Punkte sind von Bridgman bestimmt. Wahrscheinlich beziehen sich dieselben auf ein anderes Gleichgewicht, das Gleichgewicht I'—III'.

Die Formen der Gruppe III.

Bei der Abkühlung des Wassers unter Drucken zwischen 2800 bis 3200 kg bildete sich in der Regel Eis, welches dichter als Wasser bei demselben Druck ist, nur selten entsteht zuerst das gewöhnliche Eis unter Volumvergrösserung, welches aber bald unter Volumverkleinerung in das dichtere Eis übergeht. Das dichtere Eis kristallisiert aber aus Wasser nicht nur in einer, sondern in zwei Formen. Dagegen bildete sich bei der Erwärmung des Eises II immer wieder dieselbe, nämlich die instabilere der beiden Formen. Für die beiden Eisarten der Gruppe III finden sich im folgenden die Hauptdaten aus den bei gleichmässiger Erwärmung beobachteten pt-Linien bei fast konstantem Volumen. Die Form dieser Kurven ist aus Fig. 4 ersichtlich. Zur Bestimmung des Drucks und der Temperatur des Beginns der Schmelzung wurde in folgender Weise verfahren. Da das Schmelzen in der Regel wegen Anwesenheit geringer Beimengungen nicht ganz scharf durch einen Knick auf den pt-Linien zu erkennen ist, so wurde der Teil der pt-Linie, auf dem die Schmelzung mit konstantem $\frac{\Delta p}{\Delta t}$ verläuft, verlängert und ebenso der Teil der pt-Linien vor Beginn des Schmelzens mit ebenfalls konstanten $\frac{\Delta p}{\Delta t}$-Werten. Der Punkt, in dem sich diese beiden Geraden schneiden, gibt den Druck und die Temperatur des

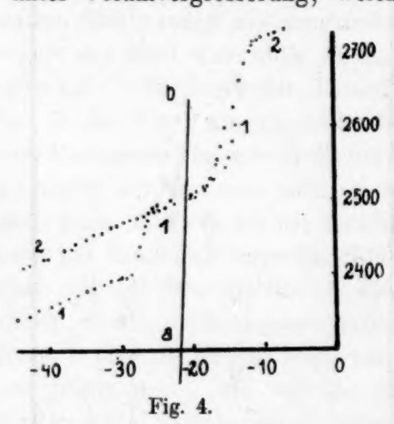


Fig. 4.

Gleichgewichts, befreit vom Einfluss geringer Beimengungen. Ferner ist noch zu berücksichtigen, dass bei der konstanten Erwärmungsgeschwindigkeit, 1° in vier Minuten bei —18°, mit der die folgenden Versuche ausgeführt wurden, die Badtemperatur um 1·5° der Temperatur im Eise vorauseilt.

Aus den betreffenden *pt*-Kurven konnte ferner die Drucksteigerung, Δp, während des Schmelzens für die Temperatur des Endes der Schmelzung entnommen werden.

Tabelle 3.

Herstellung des Eises	Menge	Beginn des Schmelzens *p* kg	*t*	Δp	Umwandlung oder keine vor dem Schmelzen			
Eis aus Wasser bei	9·92 g	2520	— 15·8	200	—		Eis III	
2900 kg und	9·92 g	2515	— 14·5[1])	—	+	*p*		korr.
— 35° entstanden	9·92 g	2500	— 16·0	203	—	2512	— 15·9	— 17·4
	9·93 g	2500	— 18·5	180	—			
Aus Eis I bei — 70°	9·93 g	2510	— 18·2	183	—		Eis III′	
Eis II hergestellt,	9·93 g	2640	— 17·0 u.			*p*		korr.
dann erwärmt.			— 18·0[2])	178	+	2513	— 18·4	— 19·9
	9·93 g	2530	— 18·5	—	—			

Man ersieht, dass der Form III, deren Schmelztemperatur höher liegt, auch die grössere Drucksteigerung beim Schmelzen zukommt. Die stabilere Form III hat also, wie zu erwarten war, das kleinere Volumen.

Wie erwähnt, bildete sich aus dem Eise II bei allen Versuchen immer das Eis III′, aus Wasser kristallisierten aber die beiden Formen III und III′, und zwar zwischen 2800—3200 kg viel häufiger die Form III′ als die Form III.

Die Umwandlung von Eis II in das Eis III′ und ihre Reversibilität.

Stellt man aus Eis I durch Volumverkleinerung bei — 70° das Eis II her und erwärmt dann, so tritt in Übereinstimmung mit den Angaben von Bridgman regelmässig die Umwandlung in das Eis III′ ein. Kühlt man aber das gebildete Eis III′ wieder bis — 70° ab, besonders nachdem ein grosser Teil des Eis III′ geschmolzen ist, so kann

[1]) Wegen Wärmeabsorption bei der Umwandlung von Eis II in Eis III bei 2380 und — 25° ist hier die Temperatur um etwa 1·5° gegenüber der Badtemperatur zurückgeblieben. Diese Korrektion ist bei der Mittelbildung berücksichtigt.

[2]) Diese Bestimmungen sind, weil bei ihnen ein etwas höherer Druck herrschte, und weil bei ihnen dem Schmelzen die Umwandlung vorausging, von der Mittelbildung ausgeschlossen worden.

die Umwandlung von Eis III′ in II auch ausbleiben, wie aus den pt-Linien zu entnehmen ist. Die Umwandlung von Eis III′ in II kann aber auch eine partielle sein. Kühlt man, während die Umwandlung II → III′ sich noch vollzieht, so tritt mit Sicherheit die entgegengesetzte Umwandlung bei der Abkühlung ein, wovon man sich durch Bestimmung einer pt-Kurve bei der Erwärmung überzeugen kann. Damit ist bewiesen, dass die von **Bridgman** gefundene schnelle Druckänderung bei der Erwärmung wirklich die von **Bridgman** angenommene Bedeutung einer reversibeln Umwandlung und nicht die des Überganges einer instabilern in eine stabilere Form hat.

Fig. 4 gibt die pt-Linie, 1, bei der Erwärmung des Eises II wieder; bei -28^0 und 2400 kg tritt die Umwandlung von Eis II in Eis III′ ein, bei 2510 kg und $-18{\cdot}2^0$ beginnt dann das Schmelzen von Eis III′. Nachdem etwa die halbe Menge Eis III′ geschmolzen war, der Druck bis 2600 kg gestiegen war, wurde wieder auf -60^0 gekühlt; die pt-Linie, 2, bei der zweiten Erwärmung zeigt nun keine Spur einer durch die Umwandlung II → III′ bedingten Druckänderung. Lässt man aber den Druck nur so lange steigen, bis die Umwandlung noch nicht zu Ende verlaufen ist, und kühlt dann wieder ab, so erhält man eine pt-Linie, die mit der Linie 1 identisch ist. Die Linie ab Fig 4 gibt den Verlauf der von mir und **Bridgman** in Übereinstimmung bestimmten Schmelzkurve der Form III′.

Aus den pt-Linien ergeben sich folgende Punkte für den Beginn der Umwandlung von II in III′ nebst den durch die Umwandlung II → III′ bewirkten Druckänderungen Δp.

Tabelle 4.

Gleichgewichtskoordinaten von II und III′.

p kg	Temperatur	Δp	p kg	Mittel Temperatur	Temp. korr.
2400	$-28{\cdot}0^0$	80	2415	$-28{\cdot}2$	$-29{\cdot}7$
2430	$-28{\cdot}5$	80			
2540	$-26{\cdot}5$	85	2540	$-26{\cdot}7$	$-28{\cdot}2$
2540	$-27{\cdot}0$	85			
2890	$-27{\cdot}0$	50	2890	$-27{\cdot}0$	$-28{\cdot}5$

Da die Badtemperaturen der Temperatur im Eise um etwa $1{\cdot}5^0$ vorauseilen, ist von den beobachteten Temperaturen des Beginns der Umwandlung noch $1{\cdot}5^0$ abzuziehen. Die so korrigierten Temperaturen liegen um 4 bis 3^0 höher als die von **Bridgman** bestimmten Punkte der Umwandlungskurve bei den entsprechenden Drucken.

Die von Bridgman[1]) bestimmten Koordinaten dieser Umwandlungskurve ergeben eine auffallend starke Krümmung derselben, und die betreffenden Δv-Werte eine ungewöhnlich starke Abnahme mit wachsendem Druck. Bei $-34{\cdot}0^0$ und 2230 fand Bridgman $\Delta v = 0{\cdot}0206$ ccm/g und bei $25{\cdot}0^0$ und 3370, $\Delta v = 0{\cdot}0148$ ccm/g, also eine Abnahme um 28%. Da die von Bridgman bestimmten Δv-Werte bei 2500 für seine Gewichtskurven III—Wasser und II—III im Verhältnis von $\frac{\Delta v_{\text{II-III}}}{\Delta v_{\text{III-0}}} = 0{\cdot}48$ und die entsprechenden jetzt bestimmten Δp-Werte im Verhältnisse $\frac{\Delta p_{\text{II-III}'}}{\Delta p_{\text{III}'-0}} = 0{\cdot}47$ stehen, (Bridgman fand

bei 2510 und $-20{\cdot}0^0$ $\Delta v_{\text{III-0}} = 0{\cdot}0371$ ccm/g
„ 2530 „ $-31{\cdot}0$ $\Delta v_{\text{II-III}} = 0{\cdot}0179$ „

jetzt wurden gefunden

bei 2520 und $-19{\cdot}9$ $\Delta v_{\text{III}'-0} = 180$ kg
„ 2540 „ $-28{\cdot}2$ $\Delta v_{\text{II-III}'} = 85$ „)

also untereinander gut übereinstimmen, so ist wohl anzunehmen, dass wegen Unvollständigkeit der Umwandlung die Δv-Werte Bridgmans bei 2910 und 3370 zu klein ausgefallen sind. Dasselbe gilt offenbar auch für den jetzt von mir bei 2890 bestimmten Δp-Wert, Tab. 3, welcher grösser als 85 kg sein sollte. Da aber mehrmals beobachtet wurde, dass, wenn auch bei der Abkühlung von III′ die Umwandlung in II eintrat, dieselbe sich nur zum Teil vollzog, so darf man wohl annehmen, dass auch in diesem Fall die Umwandlung bei der Abkühlung von Eis III′ nur etwa zur Hälfte vor sich gegangen ist. Durch die neu bestimmten Punkte der Umwandlungskurve II—III′ Fig. 3, Punkte *u*[2]), kann man zwangslos eine Gerade legen, welche in den Tripelpunkt *b* Fig. 3 trifft. Es harmonieren also die neuen Bestimmungen der Umwandlungskurven I—II, I—III′ und II—III′ miteinander in befriedigender Weise, während die beiden Punkte Bridgmans *B* Fig. 3 bei $-34{\cdot}0^0$ und 2230 kg, sowie bei $-31{\cdot}0^0$ 2530 kg dieser Forderung nicht genügen.

Die Gleichgewichtskurve I′—III′.

Kühlt man Wasser unter 2800 kg möglichst langsam ab, so kristallisiert in der Regel die Form III′[3]). Wandelt man diese Form durch

[1]) Loc. cit.

[2]) In Fig. 3 sind die nicht korrigierten Temperaturen eingetragen, da die Temperaturen der Linien *ab* und *bc* und alle neu beobachteten Punkte ebenfalls nicht korrigiert sind.

[3]) Die Abkühlung kann nicht regelmässig und langsam genug ausgeführt wer-

Volumvergrösserung oberhalb —30° zum Teil in das weniger dichte Eis um, so gelangt das System nicht auf die Gleichgewichtskurve, auf die ein aus Eis I und II bestehendes System bei seiner Erwärmung nach der Umwandlung von II in III' gelangt, sondern auf eine neue Gleichgewichtskurve, welche von der Gleichgewichtskurve I—III' verschieden ist. Es muss sich also aus dem Eis III' eine andere Eisform als das gewöhnliche Eis, die ihm aber nahe verwandt ist, das Eis I', gebildet haben.

Beim ersten Versuch wurde $^1/_3$ des Eises III' in das Eis I' umgewandelt und dann bei konstanter Temperatur nach Volumvergrösserung oder -verkleinerung, bei denen sich etwa $^1/_4$ des Systems umgewandelt hatte, die in 5—7 Minuten nach den Volumänderungen erreichten Enddrucke bestimmt.

Tabelle 5.

Enddrucke.

Temp.	nach Volumvergrösser.	nach Volumverkleiner.	Gleichgewichtsdruck
—25·2	2150	2162	2156 (12)
—25·2	2135	2160	2147 (25)

Beim zweiten Versuch wurde $^1/_4$ des Eises III' in das Eis I' verwandelt und nun die Koordinaten der Gleichgewichtskurve in derselben Weise wie beim ersten Versuch für eine Reihe von Temperaturen bestimmt.

Tabelle 6.

Enddrucke.

Temp.	nach Volumvergrösser.	nach Volumverkleiner.	Gleichgewichtsdruck
—25·4	2140	2161	2150 (21)
—40·0	2190	2218	2204 (28)
—40·0	2172	2206	2189 (34)
—50·6	2090	2250	2170 (160)
—50·6	2000	2190	2095 (190)
—60·0	1990	2143	2066 (153)
—62·5	2040	2085	2062 (45)

Die Einstellung des Gleichgewichtes geht unter —50° auffallend langsam vor sich. Die Gleichgewichtseinstellung auf I'—III' vollzieht sich überhaupt langsamer als auf I—III', infolgedessen erhielt man bei

den, um den Druckabfall bei der Kristallisation so genau zu bestimmen, dass man auf Grund der *pt*-Linie bei der Abkühlung die Kristallisation der Eisarten III und III' voneinander unterscheiden könnte. Aber der Vergleich der hier in Frage kommenden Gleichgewichtskurven lehrt, dass sich bei den folgenden Versuchen nur die Form III' gebildet haben kann.

langsamer Erwärmung von I′—III′ *pt*-Linien, welche untereinander und mit der Gleichgewichtskurve nicht befriedigend übereinstimmten. Man ersieht in Fig. 3, dass die Kurve I′—III′, welche durch jene Punkte geht, mit der Gleichgewichtskurve I—III′ nicht zusammenfällt, sondern bei 20—30 kg kleinern Drucken verläuft als diese. Die Kurve I′—III′ schneidet die Gleichgewichtskurve I—II bei —31·5° und 2175 kg, Fig 3.

Vergleich der von Bridgman und der neu bestimmten Umwandlungskurven.

Vergleicht man meine ältern und neuern Bestimmungen der Gleichgewichtskurven der Eisformen der Gruppen I, III und II bei Temperaturen über —40°, bei denen das Gleichgewicht sich schnell einstellt, so sieht man, dass nach der gegenseitigen Lage der mit demselben Manometer ausgeführten Bestimmungen die früher als I—III bezeichnete Gleichgewichtskurve offenbar mit der neu bestimmten und als I′—III′ erkannten Gleichgewichtskurve identisch ist. Ebenso ist offenbar das obere Stück der früher als I—II angesprochenen Kurve von —22 bis 30° mit der neu bestimmten Kurve I—III′ identisch. Denn die Differenzen der Drucke dieser Kurven sind bei derselben Temperatur konstant und unter sich fast gleich. Sie sind also nur durch Differenzen in den Angaben der Manometer von 1900 und 1912 bedingt.

Temperatur	alte I—III	neue I′—III′	Δ
—22·0°	2200	2140	60
—25·0	2210	2150	60
—30·0	2225	2170	55
—35·0	2240	2185	55
—40·0	2255	2195	60
	alte I—II	neue I—III′	
—22·0	2220	2150	70
—25·0	2235	2170	65
—30·0	2240	2180	60

Diese Übereinstimmung lehrt auch, auf welche Formen sich die Versuche von 1900 bezogen haben. Die Formen III und III′ sind dieselben gewesen. Der Unterschied in ihrer Bezeichnung kommt nur daher, dass die neuen Versuche die Existenz einer stabilern Form III dargetan haben. Infolgedessen musste die frühere Bezeichnung der Form III in III′ geändert werden.

Bei den ältern Versuchen war bei einem Teil derselben jedenfalls die Form I neben der Form I′ vorhanden und doch wurden die Gleich-

gewichtsdrucke I′—III′ gemessen. Weil aus III′ bei Volumvergrösserung I′ entsteht, so umhüllt I′ die Form III′. Es gelangt also das vorhandene Eis I mit dem Eise III′ gar nicht in Berührung, und es kann daher nur der Gleichgewichtsdruck derjenigen Form der Gruppe I gemessen werden, die sich aus III′ bei Volumvergrösserung bildet, dieses aber ist die Form I′.

Durch Auffinden der Gleichgewichtskurve III′—II hat sich herausgestellt, dass auf der alten Kurve I—II ein Tripelpunkt bei — 30° liegen muss, an einer Stelle, an welcher die alte Kurve I—II auch eine Umbiegung zeigte. Das Stück der alten Kurve I—II über — 30° entspricht daher dem Gleichgewicht I—III′.

Dagegen ist die Übereinstimmung für die alte und neue Gleichgewichtskurve I—II, die sich bestimmt auf ein und dasselbe Gleichgewicht beziehen, weniger gut. Die Differenzen ihrer Drucke betragen nicht, wie zu erwarten war, etwa 60 kg, sondern sind, wie man aus folgender Zusammenstellung ersieht, grösser und wachsen mit abnehmender Temperatur. Da bei diesen Temperaturen die Einstellung des Gleichgewichtes schon recht langsam vor sich geht, so sind wohl die grössern Differenzen, die mit sinkender Temperatur zunehmen, hier auf mangelhafte Einstellung des Gleichgewichtes zurückzuführen.

Temperatur	alte I—II	neue I—II	Δ
— 36·0	2252	2145	107
— 40·0	2223	2105	118
— 50·0	2125	2002	123
— 60·0	2055	1915	140

Die Kurve I—II von **Bridgman** und die neue Kurve I—II stimmen miteinander gut überein, auch müssen sich beide Kurven auf dasselbe Gleichgewicht beziehen. Bei der Kurve I—III **Bridgmans** können aber Zweifel entstehen, ob dieselbe mit der neuen Kurve I—III′ oder I′—III′ identisch ist.

Temperatur	I—III Bridgman	I—III′ neu	Δ	I′—III′	Δ
— 30·0	2156	2195	39	2170	14
— 40·0	2178	2225	47	2195	17
— 50·0	2160	2200	40	2180	20
— 60·0	2117	2175	58	2135	18
	I—II Bridgman	I—II neu	Δ		
— 35·0	2164	2155	— 9		
— 45·0	2072	2055	— 17		
— 55·0	1980	1955	— 25		

Dafür, dass die Kurve I—III **Bridgman** nicht mit der Kurve I—III′, sondern mit der Kurve I′—III′ identisch ist, sprechen folgende Umstände:

1. Die Differenzen (I′—III′)—(I—III **Bridgman**) sind untereinander fast gleich, jedenfalls weniger voneinander unterschieden als die Differenzen (I—III′)—(I—III **Bridgman**), ausserdem sind sie von den Differenzen (I—II neu)—(I—II **Bridgman**) weniger unterschieden als die Differenzen (I—III′)—(I—III **Bridgman**).

2. **Bridgman** hat, wenn auch die Form I zugegen war, doch aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Gleichgewichtsdrucke I—III′, sondern die Drucke I′—III′ gemessen, da wegen Umhüllung von III′ mit der Form I′, die sich aus ihr bildet, auch in Gegenwart von I die Drucke I′—III′ gemessen werden, was durch die Identität der alten Kurve I—III und der neuen I′—III′, wie wir sahen, bestätigt wird.

3. Wenn die Kurve (I—III **Bridgman**) wirklich die Kurve I′—III′ ist, so erklärt sich auch der fehlerhafte Verlauf der Kurve (II—III **Bridgman**), welche **Bridgman** in den Schnittpunkt der Kurven I—II und I′—III′ bei — 35° zu führen suchte, während dieselbe in den Schnittpunkt der Kurven I—II und I—III′ bei — 31·5°, wie wir sehen, eintrifft.

Der Irrtum **Bridgmans** liegt meiner Auffassung nach darin, dass er den Schnittpunkt zweier Gleichgewichtskurven, deren Gleichgewichten keine Phase gemeinsam ist, als Tripelpunkt angesehen hat und diesen Punkt zum Tripelpunkt machen wollte, indem er in ihm die Kurve II—III′ eintreffen liess. Ein wirklicher Tripelpunkt, der Punkt *b*, Fig. 3, liegt in der Nähe des Schnittpunktes der beiden Gleichgewichtslinien I′—III′ und I—II, ist aber mit dem Tripelpunkt *b*: I—II—III′ nicht identisch. Danach wäre also **Bridgman** die Existenz der Gleichgewichtskurve I—III′ entgangen.

Die Schmelzkurve der Form I′.

Da die Gleichgewichtskurve I′—III′ bei 20—30 kg kleinern Drucken als die Gleichgewichtskurve I—III′ verläuft, so schneidet sie die Schmelzkurve des Eises III′ bei etwas tiefern Temperaturen als die Kurve I—III′. Wenn auch die Differenzen der Schmelzpunkte von Eis I und I′ bei Drucken von 2000 kg zu gering sind, um sie direkt durch Vergleich zweier *pt*-Linien für Eis I und I′ bestimmen zu können, so kann man diese Differenz doch recht genau angeben. Der Schmelzpunkt von III′ wird durch die Drucksteigerung von 200 kg um 1° erhöht, und die Differenz der Schnittpunkte der Schmelzkurve III′ mit den Schmelz-

kurven von I und I′ beträgt 20—30 kg, infolgedessen muss der Schmelzpunkt von I′ um 0·10 bis 0·15° bei 2130 kg tiefer liegen als der des gewöhnlichen Eises.

Der Unterschied in den Schmelzpunkten der beiden Eisarten der Gruppe I kann bei abnehmendem Druck wachsen, aber auch abnehmen. Aus folgender Bestimmung ergibt sich, dass diese Differenz mit abnehmendem Druck wahrscheinlich etwas zunimmt.

Die drei pt-Linien, Fig. 5, wurden bei derselben Erwärmungsgeschwindigkeit, die mit wachsender Temperatur in derselben Weise abnahm, bestimmt. Sie betrug bei — 15° 1° in 3 Minuten, bei — 5° 1° in 5 Minuten und bei 0° 1° in 8 Minuten.

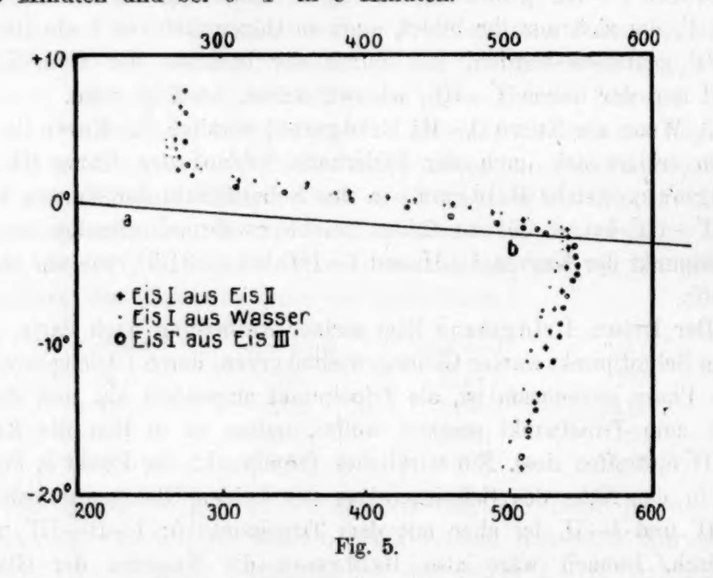


Fig. 5.

Die beiden pt-Linien für Eis I, hergestellt aus Wasser und Eis II, fallen im Schmelzgebiet, in dem sich Druck und Temperatur automatisch den Gleichgewichtsbedingungen pt entsprechend einstellen, zusammen. Die Gerade ab gibt die Lage der Gleichgewichtskurve von I mit Wasser an. Weil die gemessene Badtemperatur der Temperatur im Eise etwas voraneilt, liegt der Schmelzbereich der pt-Linien etwas oberhalb der Gleichgewichtskurve.

Bei der Erwärmung des aus Eis III′ hergestellten Eis I′ beginnt der Abfall des Druckes bei tiefern Temperaturen als bei den andern Eispräparaten, und während des Schmelzens ist bei demselben Druck die Badtemperatur des Eises I′ um etwa 0·5° tiefer als bei den beiden andern aus Eis I bestehenden Eispräparaten.

Die Schmelzkurve des Eises I′ verläuft also dicht unter der des gewöhnlichen Eises. Die Abstände beider Kurven bei demselben Druck nehmen mit wachsendem Druck von 0·5° bei $p = 500$ bis 0·15° bei $p = 2100$ kg der sicher bestimmten Schmelzpunktsdifferenz ab. Die Abstände der beiden Kurven bei derselben Temperatur scheinen ebenfalls von 60 kg bei $p = 500$ bis 30 kg bei $p = 2100$ kg abzunehmen: Der Druckabfall Δp beim Schmelzen der drei Eispräparate betrug.

	Δp
für Eis I aus Eis II	272 kg
für Eis I aus Wasser	276 „
für Eis I′ aus Eis III′	275 „

Bei einem zweiten später noch zu erwähnenden Versuch ergaben sich für eine etwas kleinere Menge:

	Δp
für Eis I aus Wasser	264 kg
für Eis I′ aus Eis III′	263 „

Die Volumunterschiede von Eis I und I′ fallen also innerhalb des Fehlers von Δp, der etwa 2—3% beträgt.

Früher[1]) konnte dieser Unterschied bei der spontanen Umwandlung von Eis I′ in I zu etwa + 0·0023 ccm/g, also zu etwa 2% der Volumänderung beim Schmelzen von Eis I bei 500 kg $\Delta_v = 0{\cdot}100$ ccm/g bestimmt werden. Wenn also jetzt ein Unterschied in den Δp-Werten nicht gefunden wurde, so stimmt das mit den frühern Angaben über die Volumdifferenz von Eis I und Eis I′ überein.

Die Überführung von Eis I′ aus dem druckfesten Gefäss in unterkühltes Wasser zur Bestimmung seines Schmelzpunktes bei $p = 1$ kg, stösst auf grosse Schwierigkeiten. Weil sich auf dem kalten Eise I′ Wasserdampf in Form von Eis I kondensiert, erhält man beim Impfen des unterkühlten Wassers mit dem betreffenden Eis I′ natürlich den Schmelzpunkt von Eis I.

Die Gleichgewichtskurven I—III und I′—III.

Aus den Schmelzpunktsbestimmungen, Tabelle 3, folgte, dass es ausser dem bisher bekannten Eise III′ noch eine stabilere Form III gibt. Die Schmelzkurve des Eises III, Fig. 6, 0—III, wird, da sie bei höherer Temperatur als die des Eises III′, 0—III′, verläuft, die Schmelzkurven 0I und 0I′ bei kleinern Drucken schneiden als die Schmelzkurve 0—III′. Die beiden Schnittpunkte von 0III mit 0I und 0I′ sind

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 629 (1910).

Tripelpunkte, in die je eine Umwandlungskurve: I—III und I′—III, eintreffen muss. Diese beiden Gleichgewichtskurven werden aller Wahrscheinlichkeit nach ziemlich parallel den Gleichgewichtskurven I—III′ und I′—III′ verlaufen.

Zur Herstellung des Systems I—III könnte man vom Eise III ausgehen und dann durch Volumvergrösserung aus demselben entweder I oder I′ entstehen lassen. Da aber das Eis III bei Drucken bis 3200 kg

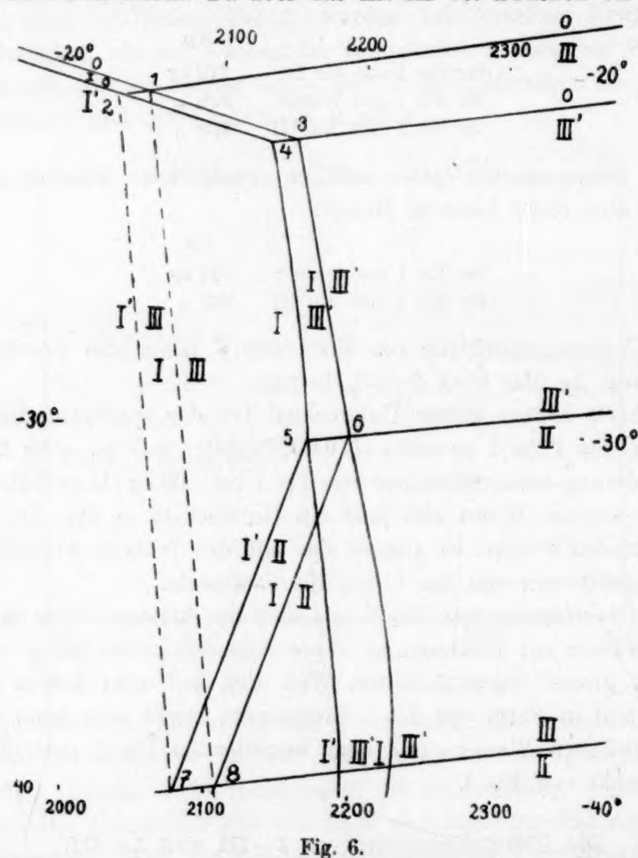


Fig. 6.

sehr selten ohne Beimengung von Eis III′ entsteht, so hätte man viele Versuche zur Herstellung von III anzustellen. Nun lehrte folgender Versuch, dass nicht selten neben dem Eise III′ auch das Eis III aus Wasser zwischen 2700—3200 sich bildet. Nachdem für eine unter Kontraktion von 3000—2800 gebildete Kristallmasse die Temperatur des Schmelzbeginns bei 2500 kg zu — 18·6° bestimmt worden war, die Gegenwart von III′ also festgestellt worden war, wurde wieder auf

— 25° abgekühlt und das Volumen stufenweise um je 0·03 ccm bei einer Eismenge von 10 g vergrössert. Dabei ergab sich, dass der Druck nach den ersten beiden Volumvergrösserungen auf 2150 kg, also den Gleichgewichtsdruck I′—III′ (Fig. 6) zurückstieg, bei den nun folgenden vier Volumvergrösserungen stieg aber im Verlauf von 2—3 Minuten der Druck nur auf 2060, 2060, 2050 und 2040 kg zurück. Diese Drucke liegen, wie aus Fig. 6 ersichtlich, zwischen den beiden Gleichgewichtskurven I′—III und I—III. Man darf also behaupten, dass sich bei jener Kristallisation des Wassers etwa $^1/_3$ Eis III′ und $^2/_3$ Eis III gebildet haben. Ausserdem lehrt der Versuch, dass die praktische Umwandlungsgeschwindigkeit der Eisart III′ in III, vielleicht infolge mangelhafter Berührung, sehr gering ist.

Verkleinert man nun das Volumen, so gelangt der Druck nach der ersten Volumverkleinerung um 0·03 ccm wieder auf den Wert 2150, den Gleichgewichtsdruck I′—III′ bei — 25°. Bestimmt man darauf bei konstanter Temperatur die Enddrucke nach einer Volumverkleinerung und einer Volumvergrösserung, so erhält man die Gleichgewichtsdrucke 2153 (37), 2145 (30). Man ist also vom stabilern Gleichgewicht III—I oder III—I′ zum instabilern gelangt. Die merkwürdige Tatsache wird verständlich, wenn man sich erinnert, dass bei — 25° in I und I′ bei Volumverkleinerung III′ regelmässig, also wohl in vielen Zentren entsteht. Wenn aber das der Fall ist, so werden III′ und III sich nicht berühren, sondern durch Schichten von I oder I′ voneinander getrennt sein, und nach der Volumverkleinerung stellt sich der höhere Gleichgewichtsdruck, der dem weniger stabilen System eigentümlich ist, ein. Es ist aus diesem Grunde nicht möglich, durch Bestimmung von Enddrucken nach Volumänderungen die Koordinaten der Gleichgewichtskurve III—I′ oder III—I zu ermitteln. Auch bei Temperaturänderungen folgte der Druck dieser Systeme nicht gut der Gleichgewichtskurve. Man kann aber zeigen, dass die Gleichgewichtskurve III—I in den Tripelpunkt 1, Fig. 6, der aus der Existenz von III mit Notwendigkeit folgt, trifft. Um das zu zeigen, braucht man das System I—III nur zu erwärmen, der Druck sinkt dann langsam und wird im Tripelpunkt während des Schmelzens von III und I konstant.

Zur Ausführung dieses Versuches empfiehlt es sich, das Gemenge von Eis III und III′ bei möglichst hohem Druck herzustellen, damit bei der Abkühlung des Wassers nicht die Verlängerung der Gleichgewichtskurve 0I überschritten wird, bevor die Kristallisation unter Kontraktion beginnt, denn sonst bildet sich leicht das Eis I, welches sofort in III′ übergeht. Nach Bildung von Eis I konnte in keinem Falle

die Gegenwart von III nach dem Verfahren stufenweiser Volumvergrösserung konstatiert werden.

Nachdem wieder ein Gemenge von III und III' bei 3300 kg hergestellt war, wurde bei — 25° das Volumen um je 0·03 ccm sukzessive vergrössert und nach den ersten beiden Volumvergrösserungen die Enddrucke 2165 und 2165, darauf bei der 3. der Enddruck 2080 und bei der 4. und 5. Volumvergrösserung die Enddrucke 2060 und 2050 beobachtet, darauf wurde bei fast konstantem Volumen erwärmt und alle drei Minuten der Druck und die Badtemperatur beobachtet. Während der Schmelzung ergaben sich für folgende Temperaturen die Drucke:

Zeit	Druck	Temperatur
0	2039	— 20·8
3	2040	— 19·8
6	2041	— 18·8
9	2040	— 17·8
12	2040	— 16·8
15	1987	— 15·8
18	1944	— 15·0
21	1889	— 14·7

Der Druck ist wirklich während 15 Minuten unveränderlich geblieben und deshalb als Druck eines Tripelpunktes zu betrachten. Dieser unveränderliche Druck stimmt mit dem Druck 2050 des Schnittpunktes der Schmelzkurven 0 III und 0 I, wie aus Fig. 6 ersichtlich, überein. Damit ist auch für die Schmelzkurve 0 III, die wir durch den einen bestimmten Punkt parallel der Schmelzkurve III' legen, ein zweiter Punkt ermittelt, der bei — 20·8° und 2040 kg, dem Tripelpunkt 0—I—III, liegt.

Abnorme *pt*-Linien bei einem Druckgefälle in der Eismasse.

Es wurde schon mehrfach darauf hingewiesen, dass die Herstellung eines allseitigen, gleichmässigen Drucks auf der zu untersuchenden Eismasse eine Bedingung ist, welche die Deutung der Vorgänge im druckfesten Gefäss, wenn man bei derselben auf die Messung von t und p angewiesen ist, sehr erleichtert.

Entsteht im Eise ein Druckgefälle, so kann dadurch, wie folgendes Beispiel zeigen soll, die *pt*-Linie sehr wesentlich verändert werden. Wenn die Bohrung des druckfesten Zylinders verhältnismässig eng ist, 14 mm Durchmesser bei 85 mm Länge, so werden in der Regel zwei ganz verschiedene *pt*-Linien beobachtet, wenn das Eis direkt an der Wand des druckfesten Zylinders liegt oder in einer Hülse steckt, die von der druckübertragenden Flüssigkeit umgeben ist.

In Fig. 7 ist die Linie *abcd* die *pt*-Linie bei der Erwärmung des allseitig und gleichmässig gepressten Eises II, das aus Eis I bei — 80° durch Volumverkleinerung hergestellt war. Die Deutung dieser Linie ist einfach.

Liegt das Eis I aber direkt an der starren Wand des druckfesten Gefässes, so tritt bei der Drucksteigerung auf dem Eis I bei — 80°, auch wenn der Druck über 3000 kg gesteigert wird, nur eine sehr geringe Volumverkleinerung ein, weil sich nur die obern Schichten des Eis I, die in Berührung mit der druckübertragenden Flüssigkeit sind, in das Eis II umwandeln. Der Druck nimmt dann mit der Tiefe schnell ab, in einer Schicht, deren Lage vom Druck und der Dicke des Eiszylinders abhängt, entspricht er dem Gleichgewichtsdruck I—II, und nimmt dann mit wachsender Tiefe ab. Wird nun der Eiszylinder erwärmt, so tritt beim Überschreiten der Verlängerung der Schmelzkurve 0 I ein langsam vor sich gehender Druckabfall ein. Das gebildete Wasser begünstigt den Druckausgleich, und nun setzt, wenn sich eine hinreichende Menge Wasser gebildet hat, die Umwandlung von I in III′ momentan in der Eismasse I fort, und der Manometerzeiger stürzt auf den Druck *g* des Tripelpunktes 0 I III′, im Mittel auf 2148 kg, um sich bei diesem Druck je nach der Verteilung der vorhandenen Masse in die drei Phasen kürzere oder längere Zeit unverändert zu erhalten. Schliesslich, nachdem das Eis III′ abgeschmolzen ist, sinkt der Druck längs *gh*, während das Eis I schmilzt.

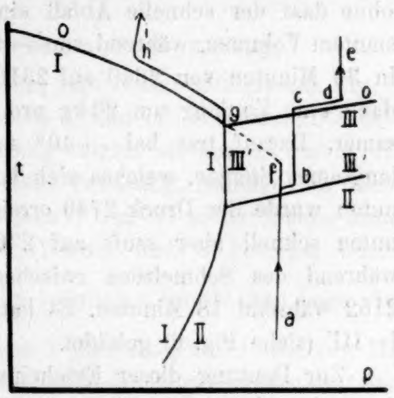


Fig. 7.

Der momentane Druckabfall von *f* bis *g* hängt vom Druck zu Beginn der Erwärmung ab. Bei einem Versuch trat bei 3218 kg und — 35° Badtemperatur der momentane Druckabfall auf 2160 kg ein.

Eine aus Eis I bei — 25° sich selten bildende Form.

In zwei Fällen wurde der Volumverkleinerung von Eis I bei — 25° das Entstehen einer Form beobachtet, die sich von dem in der Regel entstehenden Eise III′ dadurch unterscheidet, dass sie sich viel langsamer aus dem Eise I als die Form III′ bildet, und dass sie sehr unbeständig ist.

Bei der Volumverkleinerung von Eis I über — 30° beginnt der Druck in der Regel bei 2300—2400 zu fallen und fällt dann sehr schnell auf den Gleichgewichtsdruck I—III′ 2200—2150 kg zwischen — 30 und — 22°. Eine Drucksteigerung über 2170 kg bei — 25° ist, nachdem die Bildung von III′ eingetreten ist, auch bei einer mit grosser Geschwindigkeit ausgeführten Volumverkleinerung nicht mehr ausführbar, da das Gleichgewicht sich fast momentan einstellt.

Beim folgenden Versuch konnte aber der Druck, nachdem er bei — 25° schon zu fallen begonnen hatte, bis 2640 kg gesteigert werden, ohne dass der schnelle Abfall eintrat. Der Druck fiel dann bei konstantem Volumen, während von — 25 auf 40° abgekühlt wurde, langsam, in 30 Minuten von 2640 auf 2310, anfangs um 100 kg in der Minute, dann eine Zeitlang um 20 kg pro Minute und schliesslich noch langsamer. Darauf trat bei — 40° und immer konstantem Volumen ein langsames Steigen, welches sich bald stark beschleunigte, ein. In 8 Minuten wurde der Druck 2740 erreicht, darauf fiel der Druck in 0·5 Minuten schnell aber sanft auf 2260 und wurde bei der Erwärmung während des Schmelzens zwischen — 19 und — 14° unveränderlich 2152 während 18 Minuten. Es hatte sich also zum Schluss das System I—III′ (siehe Fig. 6) gebildet.

Zur Deutung dieser Erscheinungen würde die Annahme der Bildung einer instabilern Form der Gruppe III, die instabiler als III′ ist, nicht hinreichen, denn durch diese Annahme wäre wohl die abnorm langsame Druckabnahme, nicht aber die ihr folgende Druckzunahme verständlich, da das Volumen einer Form, die stabiler als III′ ist, aller Wahrscheinlichkeit nach grösser wäre als das Volumen von III′. Auch die Annahme der Bildung einer instabilen Form der Gruppe II würde nicht weiter führen. Die Annahme der Bildung der Form V oder einer instabilen Form dieser Gruppe wird aber den Beobachtungen gerecht, indem dadurch nicht nur die Veränderung der Bildungsgeschwindigkeit, sondern auch die Druckzunahme verständlich wird. Nachdem sich V in I gebildet hat, sinkt der Druck langsam. V ist aber bei 2310 kg instabiler als III′. Tritt nun in V, welches dichter als III′ ist, die Bildung von III′ ein, so wird der Druck steigen, und zwar zuerst langsam und um so schneller, je grösser die Berührungsfläche von V und III′ wird. Sowie nun III′ in Berührung mit I kommt, fällt der Druck auf den Gleichgewichtsdruck I—III′, indem sich hierbei oder etwas später die Reste von V in III′ umwandeln. Der Druck hätte bei der Umwandlung von V in III′ bis auf 3495 kg, den von Bridgman bestimmten Gleichgewichtsdruck von V und III′ bei — 30°, steigen können.

Sollte man in Zukunft wirklich einmal den Druck bis zu dieser Grenze steigen sehen, so wäre damit bewiesen, dass in der Tat aus I V sich gebildet hat. Bei einem zweiten Versuch wurden ganz analoge Erscheinungen beobachtet. Anfangs wurde aber der Druck nur auf 2470 kg erhöht, und entsprechend der geringern Menge des aus I entstandenen V traten die Folgeerscheinungen auch in verkleinertem Massstabe auf. Der Druck fiel bei —30° in 7 Minuten auf 2315 und stieg dann langsamer in 9 Minuten auf 2477, um schliesslich in 0·5 Minuten auf 2190, den Gleichgewichtsdruck I—III', zu fallen.

Das Zustandsdiagramm zwischen 2000—2500 kg.

Die Gesamtheit aller Versuche führt zum Zustandsdiagramm, Fig. 6, in dem die fünf Formen I, II, III sowie I' und III' auftreten. Die drei ersten sind, soweit bisher die Erfahrung reicht, als absolut stabil, die beiden letzten als instabil aber als recht beständig, solange sie nicht mit den entsprechenden stabilern Formen I und III in Berührung kommen, zu betrachten. Für 6 Phasen, Wasser und 5 Formen, wären $\frac{n.(n-1)}{1.2} = 15$ Gleichgewichtskurven möglich. Durch die Lage der Zustandsfelder und die Instabilität von I' in bezug auf I und von III' in bezug auf III wird aber die Zahl der Gleichgewichtskurven beschränkt. Da das Eis II-Feld vom Wasser-Felde durch das Eis III-Feld getrennt ist, so müsste das Eis II in bezug auf III überhitzt werden, um mit Wasser ins Gleichgewicht kommen zu können, was möglich, aber nicht ausführbar ist. Da ferner die Formen I' und III' in den Feldern von I und III instabil sind, so können auch keine Gleichgewichte I'—I und III'—III existieren. Es bleiben also von 15 möglichen Gleichgewichtskurven 12 realisierbare übrig.

Von diesen sind folgende 6 Gleichgewichtskurven, die Kurven 0—I, 0—III', I—III', II—III', I—II und I'—III' festgelegt. Ferner sind für die Gleichgewichtskurve 0—III, die Gleichgewichtskurve I—III oder I'—III und 0—I' je zwei Punkte bestimmt worden. Von 2 Gleichgewichtskurven, den Kurven I'—II und II—III sind keine Punkte bestimmt worden. Die Drucke der beiden Gleichgewichtskurven I'—III und I'—II müssen um etwa 25 kg kleiner sein als die der Gleichgewichtskurven I—III und I—II, ihre Messung bot also kein besonderes Interesse.

Die Herstellung des Systems I'—III hängt ganz vom Zufall ab, bei 3 Versuchen entstand aus III die Form I, es wäre möglich, dass bei einer Häufung von Versuchen auch einmal aus III I' entsteht. Bei

der Erwärmung müsste dann während des Schmelzens der Druck bei einem Werte, der 25 kg unter dem Druck des Tripelpunktes 0—I—III liegt, unveränderlich werden. Diese Bestimmung wäre wohl nach den Erfahrungen von S. 280 die ausschlaggebende, aus der auf das Gleichgewicht III—I′ zu schliessen ist.

Das System I′—II könnte wahrscheinlich ohne erhebliche Schwierigkeiten hergestellt werden. Es müsste zuerst bei -25^0 III′ vollständig in I′ umgewandelt, dann auf -70^0 abgekühlt und darauf durch Volumverkleinerung II erzeugt werden. Bei der Erwärmung würde man dann eine pt-Linie erhalten, deren Drucke zwischen -30 und -40^0 um 25 kg kleiner sind als die Drucke von I—II.

Am erwünschtesten wäre die Bestimmung der Lage von II—III, aber gerade zur Herstellung dieses Systems ist fürs erste kein Weg, der mit Sicherheit zu demselben führen würde, vorauszusehen.

Zwei Forderungen muss das Diagramm erfüllen. Ein Tripelpunkt entsteht nur dann im Schnittpunkt zweier Gleichgewichtskurven, wenn den betreffenden Gleichgewichten eine Form gemeinsam ist, und eine instabilere Form kann mit einer stabilern nur ausserhalb des Feldes der stabilern Form ins Gleichgewicht kommen.

Das Diagramm oder die Gesamtheit der Erfahrungen lehrt, dass die von der Thermodynamik zugelassene Verwandtschaft der Flächen des thermodynamischen Potentials (ζ-Flächen), die darin besteht, dass sich ein Teil dieser Flächen untereinander nicht schneidet, für gewisse Formengruppen besteht. Hierauf weist vor allem der fast parallele Verlauf der beiden Gleichgewichtskurven I—III′ und I′—III′, dann der Umstand, dass sich die Schmelzkurven 0 I und 0 I′ nicht schneiden. Auch die Nichtexistenz eines Tripelpunktes 0—III—III′ kann in Ermanglung genauer Kenntnis der Schmelzkurve 0—III hier angeführt werden. Würde für die Formen I und I′, sowie III und III′ die Verwandtschaft der ζ-Flächen nicht zutreffen, so wäre eine grössere Anzahl von Gleichgewichtskurven und Tripelpunkten als bei dieser Verwandtschaft gefunden worden.

Die Zahl der möglichen Gleichgewichtskurven, berechnet aus der Zahl der Phasen ohne Rücksichtnahme auf eine Verwandtschaft der Formen, ist, wenn die Zahl der Phasen n ist, gleich $\frac{n.(n-1)}{1.2}$. Durch die Verwandtschaft der Formen wird diese Zahl verkleinert, und zwar, wenn zur ersten Gruppe a, zur zweiten b Formen usw. gehören, um $\frac{a(a-1)}{1.2} + \frac{b(b-1)}{1.2} + \cdots$ Gleichgewichtskurven, also für 2 Formen

einer Gruppe um eine, für 3 Formen einer Gruppe um 3 Gleichgewichtskurven usw.

Die mögliche Zahl der Tripelpunkte ohne Berücksichtigung der Verwandtschaft der Formen ist bei den hier in Betracht kommenden 6 Phasen (5 Formen und Wasser) $\frac{n(n-1)(n-2)}{1.2.3} = 20$. Davon sind 4 Tripelpunkte, in denen Wasser neben der Form II vorkommen würde, als sehr schwer realisierbar auszuschliessen. Von den nachbleibenden Tripelpunkten sind dann noch 8, weil in ihnen 2 Formen verschiedener Stabilität derselben Gruppe auftreten würden, unmöglich. Die Zahl der Tripelpunkte reduziert sich also von 20 auf 8, 4 Tripelpunkte, in denen das Wasser auftritt, und 4 andere Tripelpunkte, in denen nur Kristallphasen auftreten. Diese 8 Tripelpunkte sind in Fig. 6 mit fortlaufenden Nummern bezeichnet. Die übrigen Schnittpunkte der Gleichgewichtskurven haben nicht die Eigenschaften von Tripelpunkten, weil über ihnen sich nicht 3 ζ-Flächen in einem Punkte schneiden, sondern nur je 2 ζ-Flächen in 2 Linien, die sich nicht im Raume, deren Projektionen sich aber auf der pT-Ebene schneiden.

Das spontane Umwandlungsvermögen entscheidet über die Wege, welche zum Gleichgewicht führen.

Man gelangt ohne Schwierigkeiten zu dem Gleichgewicht zweier Formen, wenn jede derselben in der andern leicht entsteht, und um so sicherer wird immer wieder dasselbe Gleichgewicht erreicht, je grösser die Zahl von Umwandlungszentren beider Formen ineinander ist, und je kleiner die Zahl von Umwandlungszentren anderer noch möglicher Formen in den beiden Ausgangsformen ist. Daher gelangt man bei -70^0 regelmässig zum Gleichgewicht I—II, gleichgültig, ob man das Volumen von I verkleinert oder das von II vergrössert, denn die Zahl der Zentren von I in II überwiegt offenbar die der Zentren anderer Formen der Gruppe I, und die Zahl der Zentren von II in I die der Zentren anderer Formen der Gruppe II.

Wenn anderseits die Zahl der Zentren von I in III′ sehr viel kleiner ist als die von I′ in III′, während in I und I′ die Zahl der Zentren von III′ die von III sehr übertrifft, so gelangt man bei Volumverkleinerung von I und I′ zu den beiden verschiedenen Gleichgewichten I—III′ und I′—III′ und bei Volumvergrösserung von III und III′ zu den Gleichgewichten I′—III und I′—III′. Man kann also dann 3 Gleichgewichte erhalten und könnte 4 Gleichgewichte herstellen, wenn nicht die Zahl der Zentren von III′ in I und I′ sehr viel grösser wäre als die von III in I und I′.

Wenn ferner die Berührungsfläche von I und III' der Ort ist, an dem sich in grösserer Menge bei Volumvergrösserung die Zentren von I' in III' bilden, so wird das Eis III' von I' umhüllt werden, und die Gegenwart von I kann sich nicht mehr geltend machen.

Solche Umhüllungserscheinungen sind nicht selten zu beobachten. Häufig bildet sich um den Sphärolithen einer stabilern Form in einer stark unterkühlten Schmelze ein Saum, bestehend aus einer instabilern Form.

Man ersieht, dass, wenn jene Voraussetzungen über die Zahl und den Ort der bevorzugten Bildung von Umwandlungszentren zutreffen, von den 4 möglichen Gleichgewichten: I—III', I—III, I'—III, I'—III', nur das eine Gleichgewicht I'—III' ohne Schwierigkeiten bei Volumänderungen in entgegengesetzter Richtung sich einstellen wird. Würde man aus I III' durch Volumverkleinerung und aus III' I' durch Volumvergrösserung herstellen, so müssten sich die beiden Enddrucke um 20—30 kg unterscheiden. Das trifft auch in der Tat zu. Bei den nun folgenden Volumänderungen in entgegengesetzter Richtung würde aber dieser Unterschied verschwinden, was wiederum der Erfahrung entspricht. Das Gleichgewicht I—III' kann nur auf folgendem Wege mit Sicherheit hergestellt werden. Man benutzt hierzu die Tatsachen, dass I in II und II in I sich regelmässig bei -70^0 bildet, und dass aus II bei der Erwärmung III' entsteht. Erwärmt man also das System I—II, so wird bei $-31{\cdot}5^0$ II durch Umwandlung in III' verschwinden, das System gelangt auf die Gleichgewichtskurve I—III', Fig. 3 *bc*, und bleibt auf dieser Gleichgewichtskurve, weil bei der Erwärmung beständig ein Teil von I in III' sich umwandelt. Bei der Abkühlung aber könnte das System I—III' auf die Gleichgewichtslinie I'—III' gelangen. Wenn man das Volumen von I—III' bei konstanter Temperatur nur in geringen Grenzen ändert, so gelingt es, noch bevor die Umhüllung von III' durch I' perfekt wird, auch nach dieser Methode den Gleichgewichtsdruck I—III' zu bestimmen.

Seltene Eisformen.

1. Instabile Formen der Gruppe I.

Die Form I', deren Existenz mit Notwendigkeit aus der Existenz der beiden Gleichgewichtskurven I—III' und I'—III' folgt, ist nicht die einzige instabile Form der Gruppe I. Es wurden noch 2 instabilere Formen dieser Gruppe aufgefunden.

In Fig. 8 findet man die Resultate folgender Versuche. In einer

Hülse aus Pergamentpapier befanden sich etwa 13 g Wasser, umgeben von Pentan. Aus diesem Wasser wurde zuerst das Eis I hergestellt und bei -70^0 vollständig in das Eis II verwandelt, darauf wurde durch Volumvergrösserung das Eis II bei -50^0 zurück in das Eis I verwandelt und der Druck bei -40^0 auf 1520 kg erniedrigt, schliesslich wurde bei fast konstantem Volumen die pt-Linie Fig. 8, Kurve 1, +, bestimmt. Bei der zweiten pt-Linie, Fig. 8, Kurve 2, o, war das Wasser unter dem Anfangsdruck von 1000 kg bei $+15$ bis auf -60^0 abge-

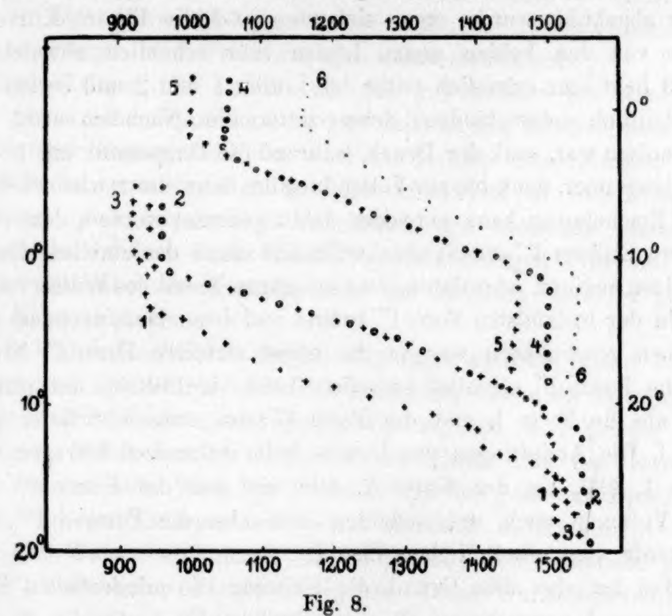


Fig. 8.

kühlt worden. Diese beiden pt-Linien stimmen in dem Schmelzgebiet, in dem sich der Gleichgewichtsdruck entsprechend der Temperatur in dem Eiswassergemenge sofort einstellt, vollständig überein, obwohl ausserhalb dieses Gebietes die Drucke bis 50 kg verschieden sind[1]).

Die Tatsache, dass die beiden pt-Linien 1 und 2 Fig. 8 im Schmelzgebiet zusammenfallen, stimmt anderseits mit der Tatsache, dass man

[1]) Der Druck auf den pt-Linien fällt hier schon etwa von -25^0, bei tiefern Temperaturen steigt er entsprechend der Temperatursteigerung. Dieses Fallen kommt daher, dass sich Pentan im Wasser löst, wodurch die Temperatur des Beginns der Schmelzung erniedrigt wird. Wenn als Drucküberträger die Mischung Toluol-Schwefelkohlenstoff-Pentan gebraucht wird, so tritt diese Erscheinung nicht ein, der Druck beginnt dann erst nach Überschreitung der Schmelzkurve zu fallen, er steigt bis zur Schmelzkurve, wird dann eine Zeitlang unveränderlich und fällt schliesslich.

zu derselben Gleichgewichtskurve I—II gelangt, gleichgültig, ob man bei — 70° I aus II oder II aus I erzeugt. Erst bei höhern Temperaturen über — 60° machen sich in dieser Beziehung Unterschiede geltend, bei — 50° konnte man, ausgehend von I, einmal zum Gleichgewicht I—III′ das andere Mal zum Gleichgewicht I—II gelangen, aber auch bei dieser Temperatur gelangte man, von II ausgehend, wieder zum Gleichgewicht I—II.

Als nun ein anderes Mal das auf 1000 kg komprimierte Wasser wieder abgekühlt wurde, ergab sich eine pt-Linie Fig. 8, Kurve 3, ₊, welche von den beiden ersten Linien sehr erheblich abweicht. Die Linie 3 liegt sehr erheblich unter den Linien 1 und 2 und besitzt ferner zwei deutlich unterschiedene Schmelzintervalle. Nachdem etwa $^1/_6$ abgeschmolzen war, sank der Druck, während die Temperatur um 1° weiter stieg, langsamer, dann bis zur Vollendung des Schmelzens wieder schneller. Diese Erscheinung kann entweder dahin gedeutet werden, dass eine instabilere Eisform I‴ zuerst abschmilzt und dann das stabilere Eis I″ zu schmelzen beginnt, oder dahin, dass die ganze Masse des Wassers sich anfangs in der instabilsten Form I‴ befand und diese dann, nachdem etwa $^1/_6$ derselben geschmolzen war, in die etwas stabilere Form I″ überging.

Die Form I″ schmilzt zwischen 1400 bis 1100 kg um rund 4·2° tiefer als die Form I, und die Form I‴ um etwa 5·2° tiefer als die Form I. Die Änderungen des Drucks beim Schmelzen betragen bei der Kurve 1, 590, bei der Kurve 2, 595 und bei der Kurve 3, 595 kg. Dem Volumen nach unterscheiden sich also die Formen I‴ und I″ nur wenig vom gewöhnlichen Eise I.

Man hat also allen Grund, die Existenz von mindestens 4 Formen der Gruppe I anzunehmen. Das gewöhnliche Eis I, das Eis I′, dessen Schmelzpunktsdifferenz gegen das gewöhnliche Eis bei 2200 kg etwa 0·15° beträgt, und die noch weniger stabilen Eisformen I″ und I‴ mit erheblich tiefern Schmelzpunkten. Ob die Form I′ mit dem Eise IV[1]), welches ebenfalls zur Gruppe I gehört, identisch ist, lässt sich nicht behaupten, wahrscheinlich ist es aber nicht, da eine spontane Umwandlung des Eises I′ nie auch während des Schmelzens beobachtet wurde, während für das sogenannte Eis IV, dessen Bezeichnung natürlich einmal zu ändern ist, gerade die spontane Umwandlungsfähigkeit eigentümlich ist. Dazu kommen noch die von E. Nordenskiöld[2]) und Barendrecht[3]) beobachteten und kristallographisch untersuchten offen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 630 (1910).

[2]) Pogg. Ann. **114**, 115 (1861).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 240 (1896).

bar instabilen Formen der Gruppe I. Es wäre also möglich, dass zur Gruppe I nicht weniger als 7 Formen, die instabiler als das gewöhnliche Eis sind, gehören.

2. Gibt es eine Form der Gruppe I, die stabiler ist als das gewöhnliche Eis?

Die Entscheidung dieser Frage wäre von Bedeutung, da vom Schmelzpunkt des Eises klimatische Verhältnisse abhängen, und mit diesen Siedlungsbedingungen und Verkehrsfragen zusammenhängen.

Eine Eisform, die stabiler als das gewöhnliche Eis wäre, hätte einen höhern Schmelzpunkt als das gewöhnliche Eis, infolgedessen würde die spontane Bildung desselben oder das Impfen eines Flusses, dessen Wasser in bezug auf das stabilste Eis unterkühlt ist, das Klima verschlechtern, eine unvermittelt eintretende und dauernde Eiszeit verursachen. In welchem Grade diese Folgeerscheinungen auftreten, würde von der Differenz der Schmelzpunkte des stabilern und des gewöhnlichen Eises abhängen.

Die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer stabilern Eisart aus dem gewöhnlichen Eise würde unter der Annahme, dass alles natürliche Eis auf der Erdoberfläche gewöhnliches Eis ist, sich in folgender Weise berechnen. Wählt man als Einheiten die Minute und das Gramm, so würde der reziproke Wert des Produkts aus der gesamten Eismenge in Gramm und der Existenzdauer dieser Eismasse in Minuten die obere Grenze der Wahrscheinlichkeit für die Bildung einer stabilern Eisform aus der existierenden Eismasse angeben. Diese Wahrscheinlichkeit ist allerdings ganz ausserordentlich gering, wenn die Voraussetzung, dass altes arktisches Eis mit unserem gewöhnlichen Eise identisch ist, zutrifft.

Aber gerade hierüber scheinen unsere Kenntnisse noch nicht genügend sichere zu sein, denn vergleichende Schmelzpunktsbestimmungen an altem arktischen Eise und dem bei Impfung seines Schmelzwassers durch gewöhnliches Eis erhaltenen Eise scheinen nicht vorzuliegen.

Es wäre nicht unmöglich, dass sehr altes arktisches Eis stabiler ist als das gewöhnliche Eis, welches seinen Kristallisationsursprung wohl hauptsächlich in der Atmosphäre hat. Wenn ferner die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit des stabilern Eises im gewöhnlichen Eise klein wäre, so ist es denkbar, dass unter einer sich beständig erneuernden Schicht gewöhnlichen Eises eine stabilere Eisart läge, und dass ihre Existenz sich unserer Kenntnis nur deshalb entzieht, weil die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Kristallisationszentrums des stabilern Eises in der Atmosphäre sehr viel kleiner ist als die der Bil-

dung eines solchen Zentrums im gewöhnlichen Eise. Diese Fragen könnten, wenn sich die Aufmerksamkeit der Polarforscher auch diesen Fragen zuwenden würde, beantwortet werden.

Das spontane Umwandlungsvermögen, die Zahl der Bildungszentren einer neuen Phase in einer schon vorhandenen, hängt, wie die Erfahrung gelehrt hat, bei demselben Stoffe in hohem Masse von der Natur der Phase, in der die spontane Bildung stattfindet, ab, es wäre daher möglich, dass, wenn auch die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer stabilern Form im gewöhnlichen Eise sehr gering sein sollte, die Wahrscheinlichkeit für die andern Eisarten der Gruppen II, III, V und VI sehr viel grösser ist.

Bei den Gruppen II und III, deren Zustandsfelder an das der Gruppe I grenzen, genügt zur Herstellung der Formen der Gruppe I eine Volumvergrösserung bei konstanter Temperatur. Bei den Gruppen V und VI, deren Zustandsfelder denen der Gruppe I nicht benachbart sind, müsste zuerst das Eis V, resp. VI so weit abgekühlt werden, dass man ihr Volumen vergrössern kann, ohne dass bei Überschreitung ihrer Feldgrenzen eine Umwandlung eintritt, bis der Druck in das Feld I gelangt. Bei der hierauf folgenden Erwärmung muss sich direkt oder indirekt aus den Eisarten der Gruppen V, resp. VI eine Form der Gruppe I bilden.

Versuche, aus dem Eise II durch Volumvergrösserung bei —70° Formen der Gruppe I zu erzeugen, ergaben immer das Eis I, aber aus dem Eise III', aus dem sich in der Regel das Eis I' bildet, wurde bei einem Versuch eine Eisform erhalten, welche, ihrer *pt*-Linie nach zu urteilen, stabiler als das Eis I war.

In Fig. 8 beziehen sich die *pt*-Linien 4, 5 und 6 auf in folgender Weise hergestellte Eispräparate: Die Linie 4, Kreise, auf Eis, das aus Wasser bei 200 kg zu kristallisieren begann, die Linie 5, stehende Kreuze, auf Eis, das aus Wasser bei 1000 kg sich zu bilden anfing, und die Linie 6, Punkte, auf Eis, das aus dem unter Kontraktion bei 3000 kristallisierenden Eise, welches wahrscheinlich ein Gemenge von III und III' war, durch Volumvergrösserung bei — 30° hergestellt war. Die *pt*-Linie dieses Präparats liegt im Schmelzgebiet um etwa 1° höher als die der beiden andern Eispräparate. Die Druckänderungen beim Schmelzen betragen bei der Linie 4 für 9·99 g 455, bei der Linie 5 für 9·99 g 455 und bei der Linie 6 für 8·42 g 385 kg. Auf je 10 g bezogen, betragen die Druckabnahmen beim Schmelzen 455, 455 und 457 kg. Die Druckänderungen sind innerhalb der Fehlergrenzen einander gleich, das Volumen der Eisart mit den um etwa 1° höhern Schmelz-

temperaturen unterscheidet sich also nur innerhalb der Fehlergrenzen von 1—2 % vom Volumen des gewöhnlichen Eises. Das Entstehen der stabilern Eisarten tritt aber selten ein; bei 10 Versuchen wurde sie nur einmal beobachtet.

Die mit den beiden Hauptsätzen verträgliche, von der Atomistik aus einfach zu deutende Klassifizierung der Formen eines Stoffs in Gruppen ist durch die Erfahrung wesentlich gestützt worden. Es hat sich das Klassifikationsprinzip, das eine Verwandtschaft der ζ-Flächen der Formen einer Gruppe, die sich darin äussert, dass sich die ζ-Flächen der Formen einer Gruppe nicht untereinander schneiden, bewährt. Der Grund hierfür ist in einer Verwandtschaft der Zustandsgleichungen der Formen einer Gruppe, welche denen der Formen verschiedener Gruppen fehlt, zu suchen.

Auf Grund der Tatsache, dass zur Gruppe I mindestens vier, zur Gruppe III mindestens zwei Formen gehören, darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit behaupten, dass die Zahl der Formen in den vier bekannten Gruppen noch erheblich vermehrt werden wird[1]). Mit der Zahl der Wege, die zur Erzeugung einer Form eingeschlagen werden können, wächst auch die Wahrscheinlichkeit, ihre Zahl zu vermehren. Für die Gruppe II ist offenbar deshalb nur eine Form bekannt, weil dieselbe bisher nur aus I hergestellt wurde, da die Unterkühlungsfähigkeit von III oder III' bisher die Herstellung von II aus diesen beiden

[1]) Bridgman [Zeitschr. f. anorg. Chemie **77**, 433 u. 440 (1912)] fand, dass fünf Punkte der Schmelzkurve von VI im Zustandsfelde von V um 0·5—1·0° höher lagen als bei der Wiederholung der Bestimmung mit neu hergestelltem Eise VI. Die Volumänderungen beim Schmelzen, welche diesen abnorm hohen Punkten entsprechen, waren um 8—10 % kleiner als die den tieferliegenden Schmelzpunkten von VI entsprechenden Volumänderungen.

Nach der Lage jener fünf Punkte bei Temperaturen oberhalb der normalen Schmelzkurve von VI hätte man diese Punkte als die Schmelzpunkte einer stabilern Eisform VI anzusprechen. Dann aber hätten die ihnen entsprechenden Volumänderungen grösser sein sollen als die der tieferliegenden Punkte. Es besteht also hier noch eine Unsicherheit, die eine Aufklärung erfordert, bevor man mit Sicherheit behaupten könnte, dass auch zur Gruppe VI mehr als eine Form gehört.

Auf der Schmelzkurve von VI nehmen nach Bridgman die Volumänderungen beim Schmelzen mit steigender Temperatur zuerst langsam, dann schneller und schliesslich wieder langsam ab Bridgman glaubt, dass sich die Volumänderungen mit steigender Temperatur asymptotisch dem Nullwert nähern werden, ein triftiger Grund hierfür existiert wohl nicht. Die weitere Vermutung Bridgmans, dass, wenn jene willkürliche Annahme über die Temperaturabhängigkeit der Volumänderungen zutrifft, die Schmelzkurve von VI zu unbegrenzten Drucken und Temperaturen ansteigen sollte, kann mit der ersten Annahme nicht in Einklang gebracht werden.

Formen behinderte. Aus dem Zustandsdiagramm ergeben sich zur Herstellung von II aber noch andere Wege, auf denen man wahrscheinlich zu neuen Formen der Gruppe II gelangen wird. Je mehr die Zahl der Formen vermehrt werden wird, um so mehr wird die Notwendigkeit und Nützlichkeit der Einteilung der Formen in Gruppen zutage treten, um so mehr wird die Möglichkeit, dass jeder Form ein stabiles Zustandsfeld entsprechen könnte, welche vor Einführung der Hypothese, auf der die Einteilung in Gruppen beruht, bestand, ausgeschlossen.

Die Einführung dieser Hypothese vereinfacht die Zustandsdiagramme, indem sie die Zahl der sonst möglichen Gleichgewichtslinien und Tripelpunkte verringert, sie vereinigt die Formen mit gleichen Molekülen zu einer Gruppe und trennt die Formen mit verschiedenen Molekülen.

Die Beziehungen der Volumfläche zum Polymorphismus des Wassers.

Von

G. Tammann.

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1913. Vorgelegt in der Sitzung vom 8. Febr. 1913.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 13.)

Aus den bekannten Bestimmungen der Volumfläche des Wassers von E. H. Amagat schien zu folgen, dass bei Drucken über 3000 kg die Abnormitäten derselben schwinden würden, so dass das Wasser unter Drucken über 3000 kg sich dem Verhalten normaler Flüssigkeiten nähern würde. Wäre diese Extrapolation zutreffend, so hätte man auch betreffs der Kristallisation des Wassers bei Drucken über 2200 kg normale Verhältnisse zu erwarten. Die Schmelzkurve des Eises III würde dann bis zum Tripelpunkt (Wasser, III, II) steigen, und die Schmelzkurve von II würde weiter bis zum maximalen Schmelzpunkt, dessen Existenz bei normalen Flüssigkeiten so wahrscheinlich ist, ansteigen.

Die ausgezeichnete Arbeit von P. W. Bridgman[1]) hat aber gelehrt, dass diese Extrapolation nicht zutrifft. Bridgman hat nicht nur das Zustandsdiagramm des Wassers von 3500 kg bis 20000 kg weiter ausgearbeitet, sondern auch die Volumfläche des Wassers von 1 bis 12500 kg und von den Temperaturen der Schmelzkurven bis 80° festgelegt. Es hat sich ergeben, dass auf der Volumfläche des Wassers über 3000 kg neue Abnormitäten auftreten, aus denen zu schliessen ist, dass das Wasser sogar bei 12000 kg noch nicht aus einer Molekülart besteht. Entsprechend der Vermehrung von Molekülarten, auf welche die Abnormitäten der Volumfläche hinweisen, sind auch zwei neue Kristallgruppen von Bridgman, die Gruppen V und VI, gefunden worden.

Im folgenden soll auf den Zusammenhang zwischen den Abnormitäten der Volumfläche des Wassers und seinem Polymorphismus ein-

[1]) Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 47, Nr. 13, 441 (1912) und Zeitschr. f. anorg. Chemie 77, 377 (1912).

gegangen und eine quantitative Behandlung dieser Frage angebahnt werden. Eine solche ist zurzeit wohl noch nicht mit Erfolg in Angriff zu nehmen, weil wir nicht wissen, ob die Volumfläche des Wassers durch Addition der partiellen Volumflächen der einzelnen Molekülarten des Wassers dargestellt werden kann. Vor Entscheidung dieser Frage hätte man zu untersuchen, ob ein solches Additionsgesetz für die Mischungen zweier Flüssigkeiten zutrifft.

Für normale Flüssigkeiten gilt, wie früher[1]) gezeigt wurde, bei Drucken, die eine gewisse pT-Linie überschreiten, eine sehr einfache Zustandsgleichung:

$$(v - v_{p=\infty})(K+p) = CT,$$

wo $v_{p=\infty}$ das Grenzvolumen beim Druck $p=\infty$ bedeutet, K die von v, p und T unabhängige Molekularattraktion, und C eine Konstante, welche mit dem freien Volumen A bei $p=0$ und der Wärmeausdehnung $\left(\frac{d_p v}{dT}\right)_{p=0}$ in folgender Weise zusammenhängt:

$$C = K\frac{A}{T}, \quad \frac{A}{T} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_{p=0} = \alpha_{p=0}.$$

Aus dieser Zustandsgleichung ergeben sich durch partielle Differentiation nach p und T die Gleichungen:

$$\frac{d_p v}{dT} = \alpha_{p=0}\frac{K}{K+p} \tag{1}$$

und:

$$\frac{d_T v}{dp} = -\frac{\alpha_{p=0}KT}{(K+p)^2}. \tag{2}$$

Die Wärmeausdehnung bei konstantem Druck ist also unabhängig von der Temperatur und nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Druck ab. Die Kompressibilität wächst bei konstantem Druck proportional der absoluten Temperatur und nimmt bei konstanter Temperatur mit wachsendem Druck ab.

Durch Differentiation von (1) nach der Temperatur und von (1) nach dem Druck oder von (2) nach der Temperatur ergibt sich:

$$\frac{d_p^2 v}{dT^2} = 0 \tag{3}$$

und:

$$\frac{d^2 v}{dT\,dp} = -\frac{\alpha_{p=0}K}{(K+p)^2}. \tag{4}$$

Die Isobaren sind also gerade Linien, und bei konstantem Druck

[1]) Ann. d. Phys. [4] **37**, 975 (1912) und F. Körber, Ann. d. Phys. [4] **37**, 1014 (1912).

ist $\frac{d^2v}{dT\,dp}$ unabhängig von der Temperatur, während bei konstanter Temperatur dieser Quotient mit wachsendem Druck abnimmt.

Bei einem Teil associierter Flüssigkeiten treffen die einfachen Regeln (1), (2), (3) und (4) noch zu, bei einem andern Teil nicht mehr. Hierüber und über das zu erwartende abnorme Verhalten associierter Flüssigkeiten kann man auf Grund thermodynamisch-atomistischer Überlegungen zu weitern Regeln gelangen, dadurch die Kennzeichen der Association aus den Volumflächen festlegen und zu einem Verfahren der Zählung der Molekülarten in einem Teil der associierten Flüssigkeiten gelangen.

Um möglichst einfache Verhältnisse zu fixieren, denken wir uns eine associierte Flüssigkeit, die nur aus zwei Molekülarten, 1 und 2, besteht.

Beide Molekülarten sind miteinander im Gleichgewicht, das sich bei Änderung von p und T sehr schnell einstellt. In diesem Zustande sei die Konzentration der Molekülart 1, C_1 und die der Molekülart 2, C_2. Nach dem Gesetz der Massenwirkung gilt, wenn n_1 und n_2 die Molekülzahlen in der Reaktionsgleichung bedeuten, $C_1^{n_1} = KC_2^{n_2}$. Die Änderung von C_1 bei Änderung von p und T wird bekanntlich durch folgende Gleichungen bestimmt:

$$\frac{d_p \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \tag{5}$$

$$\frac{d_T \ln K}{dp} = -\frac{\Delta v}{RT}. \tag{6}$$

Hier bedeutet $\ln K$ den natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstante und Q die Reaktionswärme, welche gleich ist der Energiedifferenz ΔE der beiden Molekülarten 1 und 2 plus der äussern Arbeit bei Umsatz eines g-Mols. Es ist also:

$$\frac{Q}{T} = \frac{\Delta E + \Delta vp}{T} = \eta_1 - \eta_2,$$

wo η_1 die Entropien pro Masseneinheit eines nur aus den Molekülen 1 und η_2 eines nur aus den Molekülen 2 bestehenden Stoffs bezeichnet[1]).

Da bei Steigerung des Drucks sich immer die Molekülart kleinern Volumens bilden muss, so wird die Wirkung der Änderung von C mit

[1]) Auch wenn die Gasgesetze für den osmotischen Druck der Mischung beider Molekülarten nicht gelten, so werden diese Gleichungen doch qualitativ richtig bleiben. R wird dann durch eine Funktion von C, T und p zu ersetzen sein.

p auf das Volumen des Stoffs immer in einer Abnahme des Volumens bestehen, $\frac{d_T C}{dp} \Delta v$ wird immer negativ sein.

Die Wirkung der Gleichgewichtsverschiebung auf das Volumen des Stoffs bei Änderung der Temperatur, $\frac{d_p C}{dT} \Delta v$, wird durch das Vorzeichen von Q, welches positiv, aber auch negativ sein kann, bestimmt, und zwar haben Q und $\frac{d_p C}{dT} \Delta v$ dasselbe Vorzeichen.

Man hat also, je nachdem für die spezifischen Volumina des aus zwei Molekülarten bestehenden Stoffs v_1 und v_2 und die spezifischen Entropien η_1 und η_2 gleiche oder entgegengesetzte Grössenbeziehungen gelten, für die Wirkung der Konzentrationsänderung auf das Volumen des Stoffs $\frac{d_p C}{dT} \Delta v$ zwei Fälle zu unterscheiden:

I $v_1 > v_2$, $\eta_1 > \eta_2$	II $v_1 > v_2$, $\eta_1 < \eta_2$
$\frac{d_p C}{dT} \cdot \Delta v +$	$\frac{d_p C}{dT} \cdot \Delta v -$
$\frac{d_T C}{dp} \cdot \Delta v -$	$\frac{d_T C}{dp} \cdot \Delta v -$

Untersuchen wir nun die Wirkung des molekularen Umsatzes in einer associierten Flüssigkeit auf die Schnitte der Volumfläche, um aus diesen die Kennzeichen für molekulare Umsetzungen abzuleiten.

Für die Volumisothermen associierter Flüssigkeiten ergibt sich in beiden Fällen, dass sie im Druckintervall der Reaktion durch die Änderung von C mit steigendem Druck stärker abfallen kann als bei kleinern Drucken ausserhalb des Reaktionsintervalls $p_2 - p_1$. Denn zur Volumverkleinerung durch Druckzuwachs kommt in dem Reaktionsintervall noch die Volumverkleinerung $\frac{d_T C}{dp} \Delta v$ durch Bildung der Molekülart mit kleinerem Volumen hinzu (Fig. 1).

Wenn der Einfluss von $\frac{d_T C}{dp} \Delta v$ gering ist, so wird auf der Volumisotherme im Reaktionsintervall nur eine schwächere Krümmung sich bemerkbar machen, und erst an der Kurve für die Abhängigkeit der Kompressibilität $\frac{d_T v}{dp}$ vom Druck ist dann ein Verlauf entsprechend der in Fig. 1 schon an der Volumkurve erkennbaren schnellern Zunahme von $\frac{d_T v}{dp}$ im Reaktionsintervall $p_2 - p_1$ zu erkennen.

Wenn die Volumänderung beim Umsatz klein ist, dann wird auch $\frac{d_T C}{dp}$ klein sein, und infolge davon wird der Umsatz sich über ein weiteres Druckintervall erstrecken und daher schwer an einer Zunahme der Kompressibilität zu erkennen sein. Tritt aber diese Zunahme ein, so ist sie ein Indicium einer Reaktion.

Wenn bei steigender Temperatur das Druckintervall $p_2 - p_1$ sich zu grössern Drucken verschiebt, so liegt für die Reaktion der Fall I, für den $\eta_1 > \eta_2$ ist, vor, wenn das Intervall $p_2 - p_1$ sich zu kleinern Drucken verschiebt, so hat man den Fall II, und wenn das Intervall $p_2 - p_1$ bei steigender Temperatur bei demselben Druck bleibt, so ist $\eta_1 - \eta_2 = 0$.

Bei den Volumisobaren associierter Flüssigkeiten entsprechen den Fällen I und II verschiedene Änderungen von $\frac{d_p v}{dT}$ mit der Temperatur. Im Falle I wird im Temperaturintervall der Reaktion $T_2 - T_1$ die Iso-

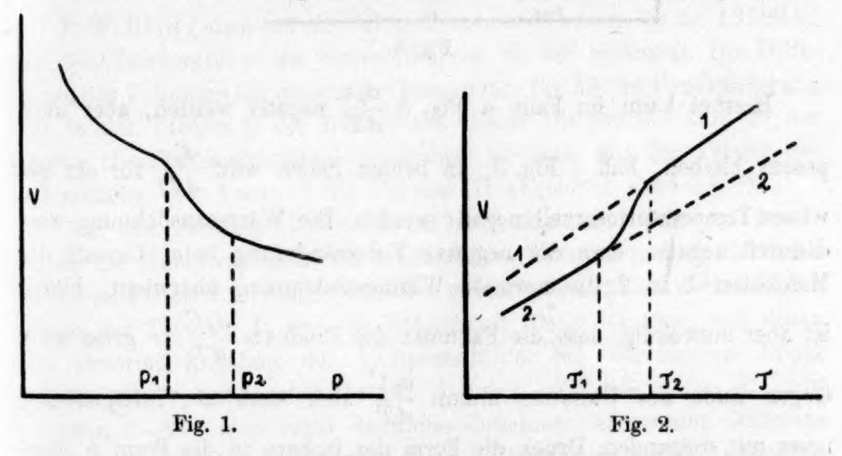


Fig. 1. Fig. 2.

bare der associierten Flüssigkeit von der Isobare 2 der Flüssigkeit, welche praktisch fast nur aus der Molekülart 2 besteht, mit steigender Temperatur zu der Isobare der Molekülart 1 ansteigen (Fig. 2).

Je grösser $\eta_1 - \eta_2$ und $v_1 - v_2$ sind, um so kleiner wird das Temperaturintervall $T_2 - T_1$ und um so deutlicher die Zunahme von $\frac{d_p v}{dT}$ vom kleinern konstanten Wert zum grössern konstanten Wert sein. In einem relativ kleinen Temperaturintervall kann $\frac{d_p v}{dT}$ für eine associierte Flüssigkeit unabhängig von der Temperatur erscheinen.

Mit steigendem Druck wird das Intervall $T_2 - T_1$ zu höhern Temperaturen verschoben werden.

Im Falle II wird im Temperaturintervall $T_2 - T_1$ der Reaktion die Isobare der associierten Flüssigkeit von der höher liegenden Isobare 1 der Flüssigkeit, bestehend aus den Molekülen 1, zu der tiefer liegenden Isobare 2 der Flüssigkeit, bestehend aus den Molekülen 2, gehen (Fig. 3).

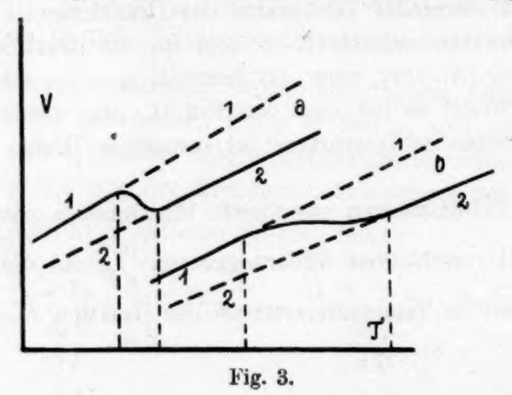


Fig. 3.

Hierbei kann im Falle *a* Fig. 3 $\frac{d_p v}{dT}$ negativ werden, aber auch positiv bleiben, Fall *b* Fig. 3; in beiden Fällen wird $\frac{d_p^2 v}{dT^2}$ für ein gewisses Temperaturintervall negativ werden. Die Wärmeausdehnung wird dadurch negativ, dass die negative Volumänderung beim Umsatz der Molekülart 1 in 2 die normale Wärmeausdehnung überwiegt, hierzu ist aber notwendig, dass die Faktoren des Produkts $\frac{d_p C}{dT} \Delta v$ gross sind. Gegen Ende des Umsatzes nimmt $\frac{d_p C}{dT}$ aber stark ab, infolgedessen muss mit steigendem Druck die Form der Isobare in die Form *b* übergehen, die sich schliesslich der normalen Form nähert. Bei wachsendem Druck werden die Temperaturintervalle verkleinerter oder gar negativer Wärmeausdehnung zu tiefern Temperaturen verschoben werden.

Die Form der Isobare *a* stimmt mit der des Wassers zwischen -20^0 und 10^0 für 1500 kg und die der Isobare *b* mit der des Wassers für 2000 kg fast überein.

Zur Auffindung von Reaktionen in einer associierten Flüssigkeit, bei denen eine Molekülart in eine andere, deren Volumen und Entropien sich voneinander unterscheiden, übergeht, kann man ausser den beiden Schnitten der Volumfläche senkrecht zur T- und p-Achse noch die

Schnitte senkrecht zur v-Achse, die isometrischen Linien, heranziehen.

Da aber die Richtung der isometrischen Linien $\frac{d_v p}{dT} = -\frac{\frac{d_p v}{dT}}{\frac{d_T v}{dp}}$ ist, so werden an ihnen nur Abnormitäten auftreten, die schon an den Wärmeausdehnungen und den Kompressibilitäten wahrnehmbar sind. So wird, wenn $\frac{d_p v}{dT}$ negativ ist, auch $\frac{d_v p}{dT}$ negativ werden. Die Wirkung eines Umsatzes in der Flüssigkeit wird auf die isometrischen Linien qualitativ dieselbe sein wie auf die Isobaren, so dass man, um diese Wirkungen zu übersehen, in den Fig. 2 und 3 nur die v-Achse durch die p-Achse zu ersetzen braucht, um die betreffenden Wirkungen für die 3 Fälle I, IIa und IIb auf die isometrischen Linien zu übersehen.

Die Abnormitäten auf der Volumfläche des Wassers.

P. W. Bridgman hat die Volumfläche des Wassers bis zu 12500 kg von den Temperaturen der Schmelzkurven bis 80° bestimmt. Die Differenzen der Volumina bei konstanter Temperatur für 500 kg Druckänderung sind in der Tabelle I, die Differenzen dieser Differenzen sind in der Tabelle II zusammengestellt. Ausserdem ist noch aus der Tabelle der Volumfläche von Amagat die Tabelle III abgeleitet worden[1])[2]).

Aus den Tabellen II und III ist zu entnehmen, dass auf 4 pT-Linien die Kompressibilität bei wachsendem Druck schneller abfällt als bei etwas kleinern Drucken. Die vier gebrochenen Linien zwischen den Zahlen der Tabellen II und III bezeichnen die pT-Linien, auf denen eine abnorme Zunahme der Kompressibilität bei wachsendem Druck und konstanter Temperatur eintritt. Auf der pT-Linie 1 Tab. III tritt zwischen 0—20° eine recht deutliche Zunahme der zweiten Differenz $\Delta\Delta v$ ein, bei höhern Temperaturen wird diese Abnormität undeutlich. Die Zunahme der Werte $\Delta\Delta v$ auf der pT-Linie 2 Tab. II bleibt bis 80° merklich, wenn auch ihre Deutlichkeit mit steigender Temperatur erheblich abnimmt. Dasselbe gilt für die pT-Linie 3. Auf der pT-Linie 4 nimmt bei tiefen Temperaturen die Kompressibilität deutlich zu, aber schon bei 15° verschwindet diese Zunahme.

---

[1]) Ann Chim. Phys. [6] **29**, 515, Tab. N. 63 (1893).

[2]) In Tab III ist die Abnormität der pt-Linie 2 undeutlich, da aber dieselbe aus den Angaben Bridgmans sehr deutlich hervorgeht, so ist wohl an ihrer Existenz nicht zu zweifeln. Die Tab. 62 Amagats reicht nur bis 1000 Atm., sie bricht also zu früh ab, um aus ihr die Abnormität der Tab. III bestätigen zu können.

Tabelle 1.

Volumdifferenzen bei konstanten Temperaturen, $\Delta v \cdot 10^4$ für 500 kg.

$$\frac{\Delta v}{\Delta p} \cdot 500 \cdot 10^4.$$

p kg		−20°	−15°	−10°	−5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
0				222	228	229	221	215	211	208	207	204	203	203	202	202	203	203	203	204	206	209
500	I			197	194	193	189	184	180	178	175	174	173	173	173	173	174	174	176	178	180	182
1000				182	177	168	165	163	162	159	158	157	156	156	157	157	157	159	159	160	162	164
1500			169	173	155	150	148	146	144	144	143	142	141	141	141	141	143	143	144	145	146	147
2000		143	141	139	135	127	126	126	125	124	124	124	124	124	124	125	126	126	127	128	128	128
2500		122	122	120	120	118	118	117	117	116	115	115	115	115	115	115	115	116	117	117	119	120
3000	III		108	108	109	108	108	107	107	108	108	108	108	108	108	109	109	109	109	110	110	111
3500			98	102	102	100	99	100	100	99	100	100	100	100	100	101	101	101	102	102	103	103
4000				90	91	90	91	92	91	92	92	92	92	92	92	92	92	92	93	94	93	95
4500				85	85	85	85	85	86	86	86	86	86	86	86	86	86	87	86	87	88	88
5000	V				73	78	80	81	81	81	81	80	80	80	80	81	81	81	81	81	82	82
5500					73	74	75	76	76	76	76	75	75	75	75	75	75	75	76	76	76	77
6000							71	71	73	72	72	71	71	71	71	71	71	71	72	72	73	72
6500								68	68	69	68	68	67	67	67	67	67	67	67	68	68	69
7000								65	65	66	64	64	64	64	64	64	64	65	64	64	64	65
7500									62	63	62	61	61	61	61	61	61	61	62	61	62	62
8000									59	59	58	58	57	57	57	58	57	57	58	58	58	58
8500										55	54	54	54	54	54	53	54	54	54	55	54	54
9000											52	52	51	51	51	52	52	52	52	51	52	52
9500	VI										50	49	49	49	47	49	49	49	49	49	49	49
10000												47	47	47	46	47	47	47	47	48	47	48
10500													46	46	45	46	46	46	46	46	47	46
11000													45	45	45	45	45	45	45	45	45	46
11500														45	45	45	45	45	45	45	45	45
12000														44	44	44	44	44	45	44	44	44
12500																						

Tabelle 2.

Zweite Volumdifferenzen bei konstanter Temperatur $\Delta\Delta v . 10^4$ für 500 kg Drucksteigerung.

p kg		−20°	−15°	−10°	−5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
500				25	34	36	32	31	31	30	32	30	30	30	29	29	29	29	27	26	26	27
1000	I			15	17	25	24	21	18	19	17	17	17	17	16	16	17	15	17	18	18	18
1500				9	22	18	17	17	18	15	15	15	14	15	16	16	14	16	15	15	16	17
	2																					2
2000			28	34	20	23	22	20	19	20	19	18	18	17	17	16	17	17	17	17	18	19
2500		21	19	19	15	9	8	9	8	8	9	9	9	9	9	10	11	10	10	11	9	8
3000	III		14	12	11	10	10	10	10	8	7	7	7	7	7	6	6	7	8	7	9	9
3500			10	6	7	8	9	7	7	9	8	8	8	8	8	8	8	8	7	8	7	8
	3																					
4000				12	11	10	8	8	9	7	8	8	8	8	8	9	9	9	9	8	10	8
4500				5	6	5	6	7	5	6	6	6	6	6	6	6	6	5	7	7	5	7
	4																					
5000	V				12	7	5	4	5	5	5	6	6	6	6	5	5	6	5	6	6	6
5500					0	4	5	5	5	5	5	5	5	5	5	6	6	5	5	5	6	5
6000							4	5	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	3	5
6500								3	5	3	4	3	4	4	4	4	4	4	5	4	5	3
7000								3	3	3	4	4	3	3	3	3	3	2	3	4	4	4
7500									3	3	2	3	3	3	3	3	3	4	2	3	2	3
8000									3	4	4	3	4	4	4	3	4	4	4	3	4	4
8500										4	4	4	3	3	3	5	3	3	4	3	4	4
9000	VI										2	2	3	3	3	1	2	2	2	4	2	2
9500											2	3	2	2	4	3	3	3	3	2	3	3
10000												2	2	2	1	2	2	2	2	1	2	1
10500													1	1	1	1	1	1	1	2	0	2
11000													1	1	0	1	1	1	1	1	2	0
11500														0	0	0	0	0	0	0	0	1
12000														1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tabelle 3.

Zweite Volumdifferenzen bei konstanter Temperatur $\Delta \Delta v . 10^7$ für 200 Atm. Drucksteigerung nach den Beobachtungen von Amagat.

	0·00°	2·10°	4·35°	6·35°	10·10°	14·25°	20·40°	29·45°	40·45°	48·85°
0—200	30	43	47	38	35	43	47	29	54	13
200—400	30	25	30	25	15	25	20	30	10	30
400—600	30	20	10	20	25	10	20	20	30	20
600—800	20	20	35	25	30	20	25	20	25	25
1										
800—1000	30	45	30	35	20	25	30	15	20	20
1000—1200	30	15	10	15	20	25	20	15	10	20
1200—1400	15	10	15	20	20	25	5	15	10	10
1400—1600	15	15	20	15	25	15	20	20	5	10
2										
1600—1800	20	15	15	20	10	10	10	15	20	15
1800—2000	10	10	10	15	20	10	15	15	15	10
2000—2200	15	15	15	5	15	15	10	5	15	10
2200—2400	10	15	5	15	10	15	15	5	5	10
2400—2600	15	15	10	15	15	10	5	5	10	15
2600—2800	10	15	5	5	10	5	5	5	10	5
2800—3000	20	15	0	5	5	10	5	10	10	10

Diesen 4 Abnormitäten der Volumfläche müssen nach den frühern Darlegungen 4 Reaktionen entsprechen, bei denen mit wachsendem Druck je eine Molekülart grössern Volumens in eine solche kleinern Volumens übergeht. Ausserdem gilt für die 4 Reaktionen angenähert die Gleichung $\Delta\eta = 0$, da sich die Druckintervalle abnorm hoher Kompressibilität bei Änderung der Temperatur nicht merklich verschieben. Auf der Grundlage der 4 pT-Linien kann man die Molekülarten, welche sich an den ihnen entsprechenden Reaktionen betätigen, mit den Molekülarten, aus denen die verschiedenen Eisgruppen aufgebaut sind, in Verbindung bringen.

Die Molekülart I, an denen das Wasser der pT-Linie 1 Tab. III reich ist, baut offenbar die Formen der Gruppe des Eises I auf.

Die grösste Volumänderung bei allen Umwandlungen der miteinander im Gleichgewicht befindlichen Eisarten kommt der Umwandlung von Eis I in das Eis II zu. Daher ist es wahrscheinlich, dass die abnorm grossen Werte von $\frac{d_T^2 v}{dp^2}$ bei steigendem Druck auf der pT-Linie des kleinsten Druckes, der Linie 1, dieser Reaktion entsprechen. Da ferner η_I etwas grösser als η_{II} ist, so wäre, wenn dieselbe Beziehung auch für die entsprechenden Molekülarten im Wasser gelten sollte, zu ererwarten, dass die pT-Linie 1 mit steigender Temperatur zu etwas grössern Drucken gehen sollte. Hierüber aber kann man auf Grund der Erfahrung, der nicht hinreichend genauen Messungen, die der Tabelle 3 zugrunde liegen, nichts sicheres aussagen.

Auf der pT-Linie 2 Tab. II wird dann der Rest der Molekülart I im Wasser in die Molekülart III übergehen. Da diese pT-Linie bei konstantem Druck verläuft, so ist für ihre Reaktion angenähert $\Delta\eta = 0$, auch bei der Umwandlung der Eisarten I und III ist $\Delta\eta$ klein. Ausserdem trifft die pT-Linie 2 die Schmelzkurve des Eises I bei einem Druck, der etwas kleiner ist, als der des Tripelpunktes, in dem Wasser, Eis I und III im Gleichgewicht sind, Fig. 4.

Bei 2000 kg und -20^0 ist also das Wasser, wie aus dieser Volumfläche ersichtlich, an den Molekülen I verarmt und relativ reich an den Molekülarten III und II geworden. Die Folge hiervon ist die Möglichkeit von Gleichgewichten zwischen dem Eis III und dem an den Molekülen III angereicherten Wasser, das neben den Molekülen III auch noch reichliche Mengen von II enthält. Könnte man die Kristallisation der Moleküle III verhindern, so würde bei weiterer Abkühlung das Wasser noch reicher an II werden, und die Ausscheidung von Eis II, dessen Zustandsfeld unter dem des Eises III liegt, eintreten.

Überschreitet der Druck die pT-Linie 3, so wandeln sich bei tiefern Temperaturen II und III, bei höhern III in die Moleküle V um, denn die pT-Linie 3 trifft die Schmelzkurve der Eisart V, an dessen Molekülart das Wasser relativ reich sein muss, um mit dem Eis V ins Gleichgewicht kommen zu können. Aus dem Verlauf der Gleichgewichtslinie der Eisarten III und V folgt, dass $\Delta\eta$ für diese Umwandlung sehr klein ist. Dementsprechend ergibt sich, dass für die Reaktion der Molekülarten III $\rightarrow$ V im Wasser, deren pT-Linie 3 bei fast konstantem Druck verläuft, $\Delta\eta$ ebenfalls sehr klein ist.

Diese Beziehung zwischen den $\Delta\eta$-Werten der Eisarten und den der entsprechenden Molekülarten im Wasser gilt auch für die Umwandlung der Eisarten V und VI und für die ihr entsprechende Reaktion zwischen den Molekülarten V und VI im Wasser, denn die pT-Linie 4 verläuft ebenfalls bei konstantem Druck.

Die pT-Linie 4 trifft ziemlich die Mitte der Schmelzkurve des Eises V und nicht das Ende dieser Schmelzkurve beim Tripelpunkt: Wasser, V und VI. Hiermit hängen besondere Eigentümlichkeiten, die bei der spontanen Entstehung von Eis V aus Wasser beobachtet wurden, zusammen. Relativ reich ist das Wasser an den Molekülen V nur in einem engen Druckintervall, zwischen 4000—4500 kg; zwischen 5000—6000 kg hat die Menge dieser Molekülart also über der Schmelzkurve von V (Fig. 4 und Tab. 2) schon wieder abgenommen. Dementsprechend wäre zu erwarten, dass das spontane Kristallisationsvermögen einiger Formen der Gruppe V zwischen 4000—4500 kg ihr Maximum hat. Hierauf deuten auch die Angaben von Bridgman hin. Bridgman beobachtete, dass zwischen 5000—6000 kg immer das Eis VI sich aus Wasser bildete, und dass dann erst aus dem Eise VI das Eis V entstand. Diese Beobachtung steht also im Einklang mit dem, was man aus der Volumfläche des Wassers betreffs der Molekülzusammensetzung des Wassers zwischen 4000—6000 kg und — 10 bis 0° ableiten kann. Da das Wasser in diesem Gebiet offenbar nicht reich an den Molekülen V ist, sondern neben II und III auch sehr bald VI auftritt, so ist zu erwarten, dass das spontane Kristallisationsvermögen von Eis V besonders klein ist, was auch die Beobachtung bestätigt.

Man darf also behaupten, dass sich das Zustandsdiagramm des Wassers und seine Volumfläche dem Satze unterordnen, dass an der Kristallisation sich nur Molekülarten beteiligen, die schon in der Flüssigkeit vorhanden sind.

Die Untersuchung der Volumisobaren wird diesen Schluss bestätigen.

Im Isobarennetz sind 3 Abnormitäten auf den pT-Linien 5, 6 und 7 Tab. 4 und Fig. 4 zu verzeichnen. Beim Überschreiten der pT-Linie 5 nach höhern Temperaturen hin wechselt die Wärmeausdehnung ihr Vorzeichen, beim Überschreiten der pT-Linien 6 und 7 in derselben Richtung zeigt sich eine Verkleinerung der Wärmeausdehnung; bei 6 gilt das nur für ein Temperaturintervall von etwa 10°, bei 7 ist dieses Intervall viel grösser, seine obere Temperaturgrenze liegt ausserhalb des Erfahrungsgebietes. Diese 3 Abnormitäten weisen auf 3 Reaktionen hin, bei denen bei steigender Temperatur aus einer Molekülart grössern Volumens sich eine Molekülart kleinern Volumens bildet, wobei die Entropie der Molekülart kleinern Volumens grösser ist als die Entropie grössern Volumens. Die 3 Abnormitäten sind also durch Reaktionen der Art des Falles II Fig. 3 verursacht.

Nun gelten aber, wie wir sehen, für die Volumina und Entropien der verschiedenen Molekülarten im Wasser mit aller Wahrscheinlichkeit die Beziehungen:

$$v_{\mathrm{I}} > v_{\mathrm{II}},\ v_{\mathrm{I}} > v_{\mathrm{III}},\ v_{\mathrm{III}} > v_{\mathrm{V}} \text{ und } v_{\mathrm{V}} > v_{\mathrm{VI}}, \text{ sowie } \eta_{\mathrm{I}} > \eta_{\mathrm{II}}, \text{ und nahezu:}$$
$$\eta_{\mathrm{I}} = \eta_{\mathrm{III}},\ \eta_{\mathrm{III}} = \eta_{\mathrm{V}} \text{ und } \eta_{\mathrm{V}} = \eta_{\mathrm{VI}},$$

und es ist nicht anzunehmen, dass bei Druckänderungen von 2—4000 kg und einer Temperatursteigerung um etwa 30° über die Schmelzkurven wesentliche Abweichungen von den Beziehungen der Entropien zueinander auftreten werden.

Man ersieht also, dass unter den aus den Volumisothermen gefundenen Reaktionen sich keine findet, welche die Abnormitäten 5, 6 und 7 erklären könnte. Hierzu muss man sich zur Annahme einer weitern Molekülart VII im Wasser entschliessen, und dieser ein Volumen, das kleiner als das Volumen von VI ist, und einen Entropiewert, der grösser ist als der der andern Molekülarten, zuschreiben, wenn man nicht noch mehrere andere Molekülarten annehmen will. Diese Annahme erklärt die Abnormitäten 5, 6 und 7, welche durch die Reaktionen I → VII, V → VII und VI → VII gedeutet werden. Wenn aber diesen Reaktionen die Abnormitäten $\frac{d_p v}{dT}$ — oder $\frac{d_p v^2}{dT^2}$ — entsprechen, so ist man auch berechtigt, für die Reaktionen III → VII eine dieser Abnormitäten zu erwarten. Eine solche findet sich aber nicht. Im Gebiete, in dem diese Abnormität zu erwarten ist, zwischen 1500—4000 kg bei 0 bis 20°, verläuft aber noch eine andere Reaktion, deren Volum- und Entropieänderungen der Reaktion III → VII entgegengesetzt sind, wie aus den bekannten Volum- und Entropiebeziehungen der Eisarten II und III

Tabelle 4.

Volumdifferenz bei konstantem Druck für 5° Temperaturdifferenz, $\Delta v \cdot 10^4$

$$\frac{\Delta v}{\Delta T} \cdot 5^\circ \cdot 10^4.$$

p kg	−20°	−15°	−10°	−5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°
0				−11	−6	−1	+2	6	9	12	13	16	19	20	22	25	25	27	29	31	32
500	I			−17	−7	+7	8	10	12	13	16	17	19	21	22	24	25	27	28	29	29
1000				−14	−6	+11	13	14	14	16	17	18	19	21	22	23	25	25	26	27	27
1500	5		+12	−9	+3	14	15	15	17	17	18	19	19	20	22	23	23	25	25	25	25
2000		+7	+8	+9	+8	16	17	17	17	18	19	19	20	20	22	22	22	24	24	24	24
2500		9	10	13	16	17	17	17	17	18	19	19	20	20	21	21	22	23	23	24	24
3000	III	9	12	13	18	17	18	18	19	19	19	19	20	20	21	21	21	23	23	22	23
3500			12	12	18	17	18	18	19	19	19	19	20	20	20	21	21	22	22	22	22
4000			8	12	21	18	18	18	19	19	18	19	20	20	20	20	21	21	22	21	22
4500				11	22	17	17	19	18	19	18	19	20	20	20	20	21	20	21	22	20
5000	V			11	22	17	17	18	18	19	18	19	20	20	20	20	21	21	20	21	20
5500					17	15	16	18	18	19	19	19	20	20	19	20	20	21	20	20	20
6000					16	14	15	16	18	19	20	19	20	20	19	20	20	20	20	20	19
6500							15	16	19	19	21	19	20	20	19	20	20	19	20	19	20
7000								16	18	20	21	20	20	20	19	20	20	19	19	19	19
7500					6			16	17	22	21	20	20	20	19	20	20	19	19	19	19
8000									16	23	22	20	20	20	19	20	19	19	20	18	18
8500									16	24	22	21	20	20	19	19	20	19	19	18	18
9000			IV							25	23	21	20	20	22	20	19	19	18	19	18
9500											23	22	20	20	19	19	19	19	19	18	18
10000											24	22	20	20	19	19	19	19	19	18	18
10500										7		22	20	20	19	19	19	19	18	19	17
11000													20	20	19	19	19	19	18	18	18
11500													20	20	19	19	19	19	18	18	17
12000														20	19	19	19	19	18	18	17
12500														20	19	19	19	18	19	18	17

zu schliessen ist. Der Grund für das Nichtauftreten der Abnormität III—VII ist also aller Wahrscheinlichkeit nach in einer Kompensation derselben durch die Wirkung der Reaktion II—III zu suchen. Hieraus

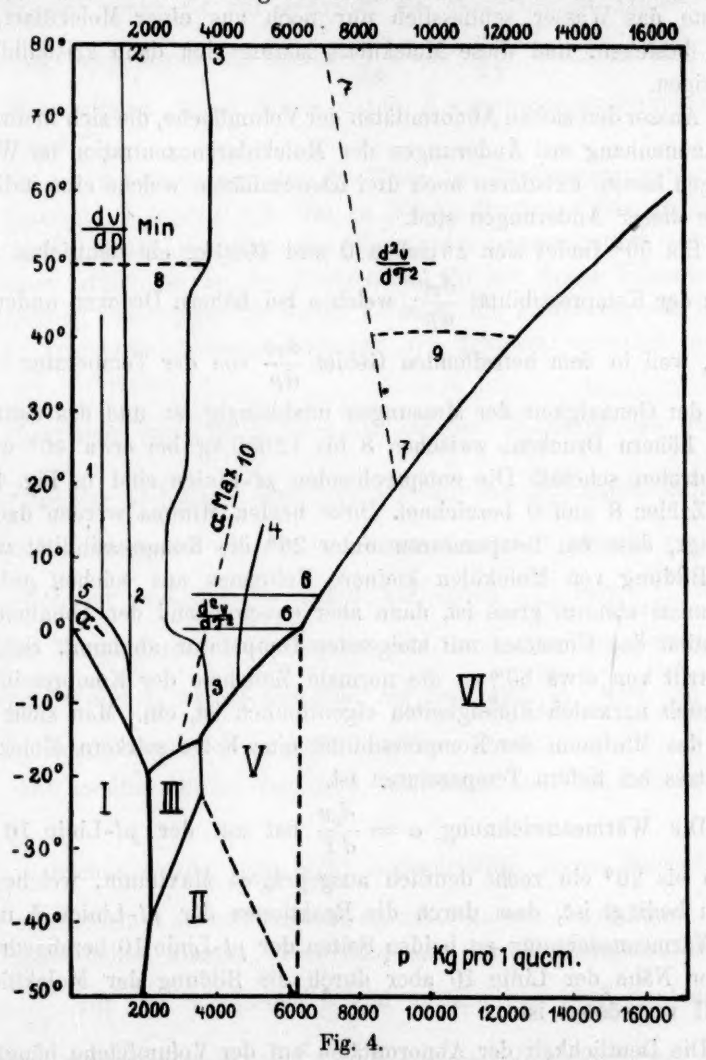


Fig. 4.

deuten auch das schnelle Anwachsen der Wärmeausdehnung zwischen — 15 und 0° bei Drucken zwischen 2000—3500 kg, das der Umwandlung der Moleküle II in III entsprechen würde, und die darauf bei weiter steigender Temperatur folgende Unveränderlichkeit von $\frac{d_p v}{dT}$, welche

durch Kompensation der Wirkungen beider Reaktionen II → III und III → VII bedingt würde. Die Abnormität 7 muss natürlich bei höhern Drucken und Temperaturen verschwinden, in diesem Gebiet könnte das Wasser schliesslich nur noch aus einer Molekülart, aus VII, bestehen, und diese Molekülart könnte sich dann kristallbildend betätigen.

Ausser den sieben Abnormitäten der Volumfläche, die sich in direkten Zusammenhang mit Änderungen der Molekularkonzentration im Wasser bringen lassen, existieren noch drei Abnormitäten, welche eine indirekte Folge dieser Änderungen sind.

Bei 50° findet sich zwischen 0 und 4000 kg ein deutliches Minimum der Kompressibilität $\frac{d_T v}{dp}$, welches bei höhern Drucken undeutlich wird, weil in dem betreffenden Gebiet $\frac{d_T v}{dp}$ von der Temperatur innerhalb der Genauigkeit der Messungen unabhängig ist, und das dann bei noch höhern Drucken, zwischen 8 bis 12000 kg bei etwa 40° wieder aufzutreten scheint. Die entsprechenden pt-Linien sind in Fig. 4 mit den Zahlen 8 und 9 bezeichnet. Diese beiden Minima werden dadurch bedingt, dass bei Temperaturen unter 20° die Kompressibilität wegen der Bildung von Molekülen kleinern Volumens aus solchen grössern Volumens abnorm gross ist, dann aber entsprechend der Abnahme der Quantität des Umsatzes mit steigender Temperatur abnimmt. Schliesslich tritt von etwa 80° an die normale Zunahme der Kompressibilität, die auch normalen Flüssigkeiten eigentümlich ist, ein. Man sieht also, dass das Minimum der Kompressibilität eine Folge stärkern Molekularumsatzes bei tiefern Temperaturen ist.

Die Wärmeausdehnung $\alpha = \frac{d_p v}{dT}$ hat auf der pt-Linie 10 von — 15 bis 20° ein recht deutlich ausgeprägtes Maximum, welches dadurch bedingt ist, dass durch die Reaktionen der pt-Linien 5 und 6 die Wärmeausdehnung zu beiden Seiten der pt-Linie 10 herabgedrückt, in der Nähe der Linie 10 aber durch die Bildung der Moleküle III aus II vergrössert ist.

Die Deutlichkeit der Abnormitäten auf der Volumfläche hängt von der Richtung des Schnitts durch die Volumfläche ab. Da die Hauptabnormitäten durch Änderung der Molekularzusammensetzung bei Änderung von p und T bedingt werden, so müssen die hieraus folgenden Abnormitäten am deutlichsten in den Schnitten senkrecht zur T- oder p-Achse auftreten, jedenfalls wird das für Gebiete gelten, in denen nur

die pT-Linie einer Abnormität verläuft. Abnormitäten, die auf andere Ursachen als Konzentrationsänderungen zurückzuführen wären, können auf den Schnitten senkrecht zur v-Achse nicht erwartet werden, da die Schnitte senkrecht zur v-Achse, die isometrischen Linien, ihrer Richtung nach durch die Werte $\frac{d_T v}{dp}$ und $\frac{d_p v}{dT}$ bestimmt sind, und die Abnormitäten dieses Werts durch Konzentrationsänderungen bedingt sind.

In der Tabelle 5 sind die Δp-Werte bei 5° Temperatursteigerung für konstante Volumina von 500 zu 500 kg Druckzuwachs angegeben. Der Anfangsdruck, bei dem das Wasser das unveränderlich erhaltene Volumen erfüllt, ist bei der Temperatur, für die dieses Volumen gilt, verzeichnet, ihm folgen für dieses Volumen die Zunahmen des Drucks bei 5° Temperaturerhöhung zwischen den Temperaturgrenzen, auf die sie sich beziehen.

Vergleicht man die pt-Linie 5a, auf der $\frac{d_v p}{dT}$ durch den Nullwert geht, mit der pt-Linie 5 der Tabelle 3, auf der $\frac{d_p v}{dT}$ durch Null geht, so findet man die zu erwartende Übereinstimmung. Dasselbe ergibt der Vergleich der pt-Linien 6a und 6, auf denen $\frac{d_v^2 p}{dT^2}$, resp. $\frac{d_p^2 v}{dT^2}$ für ein kleines Temperaturintervall negativ sind, und der Vergleich der pt-Linien 7a und 7, welche das Feld, auf dem die $\frac{d_v^2 p}{dT^2}$- und $\frac{d_p^2 v}{dT^2}$-Werte negativ sind, von dem der positiven Werte trennt.

Die zweiten Differenzen $\Delta\Delta p$, aus denen man die Änderung von $\frac{d\frac{d_v p}{dT}}{dp}$ ersehen würde, sind recht unregelmässig, durch Beobachtungs- und Rechenfehler zu sehr entstellt, als dass man aus ihnen irgend welche Schlüsse ziehen könnte. Dem Minimum der Temperaturabhängigkeit von $\frac{d_T v}{dp}$ auf den pt-Linien 8 und 9 entspricht kein Maximum der Temperaturabhängigkeit von $\frac{d_v p}{dT}$ und dem Maximum der Druckabhängigkeit von $\frac{d_p v}{dT}$ auf der pt-Linie 10 kein Maximum der Druckabhängigkeit von $\frac{d_v p}{dT}$, weil diese nicht direkt durch Änderungen der Molekular-

Tabelle 5.

Δp für 5° Temperatursteigerung bei unveränderlichem Volumen.

Δp in kg pro 5°.

v konst.	−20°	−15°	−10°	−5°	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	40°	50°	60°	70°	80°
1·0017				0 −24	−13	−3	+5	11	22	28	32	45	51	61	66	67
0·9795				500 −44	−18	20	21	26	31	35	41	57	64	68	68	68
0·9598				1000 −40	−12	26	36	43	45	52	55	60	67	78	85	78
0·9404	5a	1500 35		−30	12	50	52	55	57	61	65	68	75	96	92	90
0·9228	2000 25	29		31	41	64	68	67	75	71	77	87	89	91	94	95
0·9085	2500 37	42		46	78	74	74	77	82	84	85	99	95	103	100	100
0·8963	3000 42	55		53	91	80	87	85	89	90	90	107	107	113	113	113
0·8864		3500 59		57	100	88	92	90	95	95	113	117	116	117	125	125
0·8766		4000 45		65	117	97	95	94	98	95	108	127	122	127	135	135
0·8684				4500 65	130	99	101	105	111	110	110	136	130	137	137	140
0·8599				5000 75	136	101	101	112	120	115	120	120	125	149	143	139
0·8537					5500 115	95	105	115	125	122	148	144	145	153	150	149
0·8464					6000 115	95	107	113	135	125	170	152	152	159	162	153
0·8423							6500 110	108	134	143	170	156	169	168	166	165
0·8370								7000 125	132	163	170	164	174	173	172	170
0·8305					6a			7500 130	132	163	180	169	184	180	185	185
0·8259									8000 135	200	192	180	199	189	195	186
0·8200									8500 150	215	212	202	198	199	200	195
0·8160										9000 240	220	225	206	205	202	195
0·8133											9500 235	217	208	207	206	199
0·8083									7a		10000 255	250	217	210	206	199

konzentration bedingt werden. Das Minimum der Temperaturabhängigkeit von $\frac{d_T v}{dT}$ verschwindet bei den $\frac{d_v p}{dT}$, weil $\frac{d_p v}{dT}$ im betreffenden Temperaturgebiet zunimmt, und das Maximum der Druckabhängigkeit von $\frac{d_p v}{dT}$, weil hier $\frac{d_p v}{dp}$ mit wachsendem Druck grössere negative Werte annimmt.

Zusammenfassend darf man wohl sagen, dass auf der Volumfläche des Wassers die Spuren von sechs Molekülarten zu finden sind, anderseits sind fünf Gruppen von Eisarten bekannt. Die sechste Molekülart des Wassers kann sich erst bei sehr hohen Drucken und relativ hohen Temperaturen kristallbildend betätigen. Aber nicht nur die Zahl der Molekülarten stimmt mit der Zahl der Eisgruppen überein, sondern auch die Beziehungen der Volumina und Entropien der Molekülarten des Wassers entsprechen diesen Beziehungen der Eisgruppen, und die Lage der pt-Linien der Abnormitäten zu den der Schmelzkurven der Eisgruppen macht jene Beziehungen besonders wahrscheinlich.

Berücksichtigt man ferner die Erfahrung, dass aus einer normalen Flüssigkeit sich nur die Formen einer Gruppe bilden, so darf man behaupten, dass mit der Kristallisation in der Regel eine Änderung des Molekulargewichts nicht verbunden ist, dass nur Molekülarten, die in Schmelzen vorhanden sind, Kristalle bilden.

Zu einer Kristallgruppe kann erfahrungsgemäss eine Reihe von Formen gehören. Dass diese Formen in bezug aufeinander total instabil sind, wird thermodynamisch dadurch beschrieben, dass ihre Flächen des thermodynamischen Potentials sich untereinander nicht schneiden. Das deutet auf eine besondere Verwandtschaft der Volumflächen hin, die man in Übereinstimmung mit der sonstigen Erfahrung dahin formulieren kann, dass, wenn eine Gleichung $v = f(K + p, T)$ die Volumfläche der stabilen Form einer Gruppe darstellt, die der instabilern durch dieselbe Funktion dargestellt wird, in der nur an Stelle der Kohäsion K ein kleinerer K-Wert zu setzen ist. Atomistisch ist die Existenz verschiedener Formen derselben Gruppe auf Anordnung derselben Molekülart in verschiedene Raumgitter zurückzuführen, deren Stabilität mit zunehmender Kohäsion oder Molekularattraktion zunimmt.

Die Tatsache, dass nur Formen verschiedener Gruppen miteinander ins Gleichgewicht kommen, wäre auf die allgemeine atomistische Begründung des dynamischen Gleichgewichts, dass sich in derselben Zeit gleiche Molekularmengen an der Grenzfläche beider Formen umsetzen, zurückzuführen. Auch nach dieser Auffassung können Formen, die aus

einer und derselben Molekülart bestehen, nicht miteinander ins Gleichgewicht kommen.

Wenn auch die Gesamterfahrungen auf dem Gebiete des Polymorphismus atomistisch einfach zu deuten sind, so besteht doch noch eine Lücke der Theorie. Man kann nämlich das Molekulargewicht der einzelnen Molekülarten associierter Flüssigkeiten und deshalb auch das der verschiedenen ihnen entsprechenden Kristallgruppen nicht angeben, weil man fürs erste weder über allgemeine stöchiometrische Gesetze, wie bei Gasen, noch über speziellere stöchiometrische Beziehungen verfügt.

Über Löslichkeitsunterschiede an Kristalloberflächen.

Von

Hans Kuessner.

(Eingegangen am 9. 5. 13.)

Mit der Frage, ob kristallographisch verschiedene Flächen eines und desselben Kristalls Löslichkeitsunterschiede aufweisen können, hat sich experimentell und theoretisch eine ganze Anzahl von Autoren beschäftigt. Der Ausgangspunkt für die theoretische Diskussion ist die von Curie[1]) gemachte Annahme, dass auf allen Kristalloberflächen eine Oberflächenspannung wirkt, d. h. also eine Kraft, die die freie Oberfläche zu verkleinern bestrebt ist, und deren auf die Flächeneinheit bezogener Wert von der Ausdehnung der Fläche unabhängig ist. Dieser Wert, die Oberflächenspannungskonstante, kann nach Curies Annahme an verschiedenartigen Flächen verschieden sein. Ebenso wie nun für Tropfen von verschiedenem Durchmesser aus der Grösse dieser Konstante der Unterschied in der Dampfspannung dieser Tropfen berechnet werden kann[2]), kann auch für Kristalle verschiedener Grösse der Löslichkeitsunterschied berechnet werden. Auf die Möglichkeit dieser Berechnung hat Ostwald[3]) zuerst hingewiesen, doch ist seine Berechnung, wie Freundlich[4]) zeigt, nicht korrekt. In Anwendung der von Freundlich berichtigten Formel hat dann Ritzel[5]) die Rechnung für einen in Würfeln kristallisierenden Stoff durchgeführt. Die Formel, die die Löslichkeit eines Würfels (C_w) bei der Kantenlänge a zu der eines unendlich ausgedehnten Würfels in Beziehung setzt, lautet:

$$C_w = C_{w_\infty} \cdot e^{\frac{M}{RT} \cdot \frac{4\sigma_w}{\varrho \cdot a}}.$$

(Wir beschränken uns im folgenden auf ideal ausgebildete Formen, lassen also die an natürlich vorkommenden Kristallen auftretenden Verzerrungen ausser Betracht.) Hier bedeutet M das Molekulargewicht, R

[1]) Bulletins de la soc. min. de France 8, 145 (1885); Ref. Zeitschr. f. Kryst. 12, 651 (1887).

[2]) Vgl. darüber Freundlich, Kapillarchemie, S. 47.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 34, 503 (1900).

[4]) Loc. cit. S. 144.

[5]) Zeitschr. f. Kryst. 49, 152 (1911).

die Gaskonstante (in absolutem Masse 0·8316 . 10[8]), T die absolute Temperatur, σ_w die Oberflächenspannungskonstante auf Würfelflächen, ϱ die Dichte der Substanz[1]). Für unsere spätern Erörterungen ist es zweckmässiger, als für die Grösse des Würfels charakteristische Strecke nicht die Kantenlänge a, sondern den Abstand einer Fläche vom Mittelpunkte $A = \frac{a}{2}$ einzuführen. Unsere Formel nimmt dann die Form an:

$$C_w = C_{w_\infty} . e^{\frac{M}{RT} \cdot \frac{2\sigma_w}{\varrho . A}}.$$

Die entsprechende Formel für denselben, aber in Oktaedern kristallisierten Stoff erhalten wir aus Ritzels allgemeiner Formel, wenn wir wieder den Abstand einer Oktaederfläche vom Mittelpunkte (B) einführen, da die Gesamtoberfläche $O_0 = 12 . \sqrt{3} . B^2$ und die Masse $m_0 = \varrho . 4 . \sqrt{3} . B^3$ ist:

$$C_o = C_{o_\infty} . e^{\frac{M}{RT} \cdot \frac{2\sigma_0}{\varrho B}}.$$

σ_o soll hier die Konstante der Oberflächenspannung auf den Oktaederflächen bedeuten. C_{w_∞} und C_{o_∞} können nach Ritzel nun voneinander verschieden sein; wenn gleichwohl an einer Kombination Würfel- und Oktaederflächen gemeinsam auftreten können, so hat das seiner Meinung nach darin seinen Grund, dass die Unterschiede der C_∞-Werte durch die gleichfalls verschiedenen Exponentialausdrücke gerade kompensiert werden. Auf die Frage nach den an einer Kombination möglichen Flächen soll weiter unten eingegangen werden. Über den Löslichkeitsunterschied der in reinen Oktaedern und Würfeln entwickelten Kristalle liesse sich nun zunächst ganz analog zu den Betrachtungen, die zu Ritzels Formeln geführt haben, folgendes sagen: Ein Oktaeder und ein Würfel werden dann mit derselben Lösung im Gleichgewichte sein, wenn beim Transport einer unendlich kleinen Menge vom Würfel zum Oktaeder in Summa keine Arbeitsleistung gegen die Oberflächenspannung aufzuwenden ist. Wird die Oberfläche des Würfels mit O_w, die des Oktaeders mit O_o bezeichnet, so ist $\sigma_w . dO_w$ die von der Oberflächen-

[1]) Ritzel bezieht R nicht auf ein Mol, sondern auf die Gewichtseinheit. In seiner Formel kommt daher das Molekulargewicht nicht vor. Auf Grund eines Rechenfehlers erhält er ausserdem 3 statt 4 im Exponenten. Diese Formel gilt übrigens streng nur für Stoffe, deren osmotischer Druck in der betreffenden Lösung den Gasgesetzen folgt, die ausserdem nicht elektrolytisch dissociiert sind. Sind sie praktisch vollständig binär dissociiert, so ist in der Lösung die doppelte Arbeit gegen osmotische Kräfte zu leisten, der Exponent von e ist infolgedessen noch durch zwei zu dividieren. Für unsere Betrachtung ist die Berücksichtigung der Dissociation nicht von Bedeutung.

spannung geleistete Arbeit, $\sigma_o . dO_o$ die gegen sie geleistete Arbeit. Für den Würfel gilt nun $O_w = 24 A^2$, Masse $m_w = \varrho . 8 A^3$ und für das Oktaeder, wie schon oben erwähnt, $O_o = 12\sqrt{3} . B^2$, Masse $m_o = \varrho . 4\sqrt{3} . B^3$. Die Oberflächenänderungen beim Hinwegnehmen, resp. Hinzufügen von dm g sind nun gegeben durch:

$$d O_w = \frac{\partial O_w}{\partial A} \cdot \frac{\partial A}{\partial m_w} \cdot dm \quad \text{und:} \quad d O_o = \frac{\partial O_o}{\partial B} \cdot \frac{\partial B}{\partial m_o} \cdot dm .$$

Also folgt aus obigen Gleichungen:

$$d O_w = \frac{2 . dm}{\varrho A} \quad \text{und:} \quad d O_o = \frac{2 . dm}{\varrho B},$$

und, da $\sigma_w . d O_w = \sigma_o . d O_o$ sein soll, so folgt auch:

$$\frac{\sigma_w}{A} = \frac{\sigma_o}{B} .$$

Ein Oktaeder wäre mit einem Würfel dann im Gleichgewicht, hätte also mit ihm die gleiche Löslichkeit, wenn für beide Formen die Abstände ihrer Flächen vom Mittelpunkte den Konstanten ihrer Oberflächenspannungen proportional sind. Hieraus ergibt sich nun sofort die Konsequenz, dass für ein Oktaeder, das mit einem unendlich ausgedehnten Würfel gleiche Löslichkeit haben soll, der Flächenabstand auch unendlich gross wird. Das hiesse also, dass $C_{w\infty}$ und $C_{o\infty}$ entgegen der Annahme Ritzels gleich wären.

In bezug auf die Formen, in denen diese beiden Vollflächner in Kombination auftreten, hat bereits Curie aus der Annahme einer für beide Flächenarten verschiedenen Oberflächenspannungskonstante gefolgert, welche Grössenbeziehung der beiden miteinander in Kombination tretenden Formen bestehen muss, damit die Oberflächenenergie ein Minimum wird. Wulff[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass diese Beziehung sich bedeutend vereinfacht, wenn man sowohl für Oktaeder wie für Hexaeder den Abstand einer Fläche vom Mittelpunkt als unabhängige Variable einführt. Es ergibt sich dann als Bedingung des Gleichgewichts, dass diese Abstände für beide Formen den Oberflächenspannungskonstanten proportional sein müssen[2]). Das Minimum der Oberflächenenergie muss nun aber notwendig auch eine Gleichheit der Löslichkeit aller Flächen bedingen, da andernfalls die Kombination in sich eben nicht im Gleichgewicht wäre. Marc und Ritzel[3]) bestreiten

[1]) Zeitschr. f. Kryst. 34, 514 (1901).

[2]) Wulff weist übrigens auch nach, dass diese Beziehung auch auf wesentlich komplizierter zusammengesetzte Kombinationen anwendbar ist, auch auf Formen, die nicht dem regulären System angehören.

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 585 (1911).

diesen notwendigen Zusammenhang von Löslichkeitsgleichheit der verschiedenen Flächen und dem Minimum an Oberflächenenergie. Der Kristall soll vielmehr nach ihnen diejenige Form annehmen, bei der der Löslichkeitsunterschied gerade kompensiert wird durch sein Bestreben nach dem Minimum an Oberflächenenergie. Das würde aber nichts anderes heissen, als dass die Löslichkeitsunterschiede einen dem Minimum der Oberflächenenergie entsprechenden Kristall hiervon entfernen müssten. Nach den Prinzipien der Thermodynamik kann aber ein freiwillig verlaufender Vorgang in einem System nur eine Verkleinerung, aber nie eine Vergrösserung der freien Energie bewirken. Die Löslichkeit der verschiedenen Flächen ist eben nicht unabhängig vom Werte der Oberflächenspannungskonstanten, und aus dem Prinzip, dass Löslichkeitsunterschiede an verschiedenen Flächen den ganzen Kristall dem Minimum der freien Energie nähern müssen, lassen sich gerade Beziehungen zwischen den Löslichkeitsverhältnissen entwickeln. Diese Beziehungen haben dieselbe Begründung, die den Beziehungen zwischen Löslichkeit und Grösse der Kristalle zugrunde liegt. Der Satz, dass ein kleiner Kristall löslicher ist als ein grosser, lässt sich ja nur dadurch beweisen, dass durch die Überführung mehrerer kleiner in einen grössern die Oberflächenenergie verkleinert wird.

Aus der, wie ich glaube, allein zulässigen Betrachtungsweise Curies, bzw. Wulffs lässt sich nun zwar für einen Kristall von gegebener Grösse schliessen, bei welchem Ausbildungsverhältnis der Oktaeder- und Hexaederflächen die Oberflächenenergie ein Minimum wird, und deshalb auch das Löslichkeitsgleichgewicht eingetreten sein muss. Über die Löslichkeit von Flächen einer irgendwie erhaltenen Kombination, die dieser Bedingung nicht genügt, kann man auf Grund dieser Prinzipien nichts aussagen, da bei einer Kombination wohl kein Kreisprozess denkbar ist, durch den eine gewisse Salzmenge von den Flächen der einen Art zu denen der andern übergeführt werden kann, weil durch die Auflösung einer gewissen Schicht, z. B. von den Würfelflächen, nicht nur diese, sondern auch die benachbarten Oktaederflächen in ihrer Ausdehnung verändert würden. Rein qualitativ lediglich lässt sich schliessen, dass die im Vergleich zu der dem Minimum der Oberflächenenergie entsprechenden Form zu kleinen Flächen eine grössere Löslichkeit haben werden. Dadurch, dass sich von ihnen eine Schicht ablöst und auf den zu gross entwickelten ablagert, werden sie selbst grösser, die andern kleiner; das System nähert sich also dem Gleichgewicht.

Wenn unsere bisherigen Betrachtungen richtig sind, lässt sich nun die Frage entscheiden, wie gross der Flächenabstand eines rein aus-

gebildeten Würfels oder Oktaeders sein muss, der mit einer **in sich** im Gleichgewicht befindlichen, also dem Minimum der Oberflächenenergie bei gegebenem Volumen entsprechenden Kombination gleiche Löslichkeit hat. Das ist wieder dann der Fall, wenn die beim Transport von dm g gegen die Oberflächenspannung in Summa geleistete Arbeit Null ist.

Für eine Kombination zwischen Oktaeder und Hexaeder gilt nun für den Fall, dass ersteres die vorherrschende, letzteres die untergeordnete Form ist, wenn der Abstand der Würfelflächen vom Mittelpunkt mit A', der der Oktaederflächen mit B' bezeichnet wird:

$$\text{Hexaederflächen} = 12(\sqrt{3}B' - A')^2,$$

$$\text{Oktaederflächen} = 12\cdot\sqrt{3}[B'^2 - (\sqrt{3}B' - A')^2],$$

$$\text{Masse } m' = \varrho\cdot 4[\sqrt{3}B'^3 - (\sqrt{3}B' - A')^3]\cdot$$

In der Gleichgewichtskombination soll nun zwischen den Abständen der Hexaeder- und Oktaederflächen die Beziehung bestehen: $A' : B' = \sigma_w : \sigma_o$; eliminiert man mittels dieser Gleichung B' aus obigen Ausdrücken, so erhält man:

$$\text{Hexaederflächen} = \frac{12A'^2}{\sigma_w^2}\cdot(\sqrt{3}\sigma_o - \sigma_w)^2,$$

$$\text{Oktaederflächen} = \frac{12\cdot\sqrt{3}A'^2}{\sigma_w^2}\cdot[\sigma_o^2 - (\sqrt{3}\sigma_o - \sigma_w)^2],$$

$$\text{und } m' = \frac{4\cdot A'^3\cdot\varrho}{\sigma_w^3}[\sqrt{3}\sigma_o^3 - (\sqrt{3}\sigma_o - \sigma_w)^3].$$

Die Bedingung der Löslichkeitsgleichheit ist nun gegeben durch: $\sigma_w \cdot dO_w = \sigma_w \cdot d$ (Hexaederflächen) $+ \sigma_o \cdot d$ (Oktaederflächen) oder:

$$\sigma_w\cdot\frac{\partial O_w}{\partial A}\cdot\frac{\partial A}{\partial m_w}\cdot dm =$$

$$\sigma_w\cdot\frac{\partial}{\partial A'}(\text{Hexaederfl.})\cdot\frac{\partial A'}{\partial m'}\cdot dm + \sigma_o\cdot\frac{\partial}{\partial A'}(\text{Oktaederfl.})\cdot\frac{\partial A'}{\partial m'}\cdot dm.$$

Der auf der linken Seite stehende Ausdruck ist schon abgeleitet worden. Die rechte Seite ist aus den eben angeführten Ausdrücken zu berechnen, sie nimmt nach einigen Umformungen eine sehr einfache Gestalt an. Wir erhalten so schliesslich:

$$\frac{2\cdot\sigma_w}{\varrho A} = \frac{2\cdot\sigma_w}{\varrho A'} \text{ oder } A = A'$$

(Die Formeln, die die Summe der Hexaeder- und Oktaederflächen für den Fall, dass das **Hexaeder** vorherrschend ist, angeben, führen, wie

nicht näher ausgeführt werden soll, zu demselben Resultat.) Das Ergebnis unserer bisherigen Entwicklungen wäre also, dass die gleiche Löslichkeit haben müssten: 1. ein Würfel vom Flächenabstand A, 2. diejenige Kombination, in der die Würfelflächen den Abstand A, die Oktaederflächen den Abstand $A\,\frac{\sigma_o}{\sigma_w}$ haben, und 3. dasjenige (allein ausgebildete) Oktaeder für das wieder der Flächenabstand $A\cdot\frac{\sigma_o}{\sigma_w}$ ist.

Dieses einfache Gesamtergebnis führt nun aber zu folgender widerspruchsvollen Konsequenz: Denken wir uns jetzt folgende drei Formen: 1. einen Kristall von bestimmtem Volumen, bei dem Oktaeder- und Hexaederflächen in der dem Minimum der Oberflächenenergie entsprechenden Weise ausgebildet sind, 2. einen ebenfalls dieser Gleichgewichtsbedingung genügenden Kristall, aber von im Vergleich zum ersten grössern Volumen, 3. einen dem Volumen nach dem zweiten, dem Abstande der Würfelflächen nach dem ersten gleichen Kristall. Bei ihm muss also der Abstand der Oktaederflächen grösser sein, als dem Gleichgewichtszustande entsprechen würde. Also besteht zwischen den verschiedenen Flächen ein Löslichkeitsunterschied, der sich, wenn der Kristall allein mit Lösung zusammengebracht wird, so betätigt, dass sich die Form der des Kristalls 2 nähert, dann erst ist der Löslichkeitsunterschied behoben. Bei Kristall 3 also sind die Würfelflächen weniger löslich als bei 2. An diesem nun wieder sind sie weniger löslich als an 1, da sich ja natürlich für die beiden „Gleichgewichtskubooktaeder" 1 und 2 die Löslichkeitsabnahme mit steigendem Volumen analog zu unsern anfangs erwähnten Formeln nachweisen lässt. Die Würfelflächen von 3 sollten also weniger löslich als die von 1 sein. Der Abstand der Würfelflächen allein genügt demnach nicht, ihre Löslichkeit zu bestimmen, eine Vergrösserung des Flächenabstandes des mit dem Würfel in Kombination tretenden Oktaeders (die eine Vergrösserung der Hexaederflächen bedingt) verringert die Löslichkeit der Hexaederflächen. Denkt man sich also den Flächenabstand des mit einem Würfel in Kombination tretenden Oktaeders immer weiter vergrössert, so sollte die Löslichkeit der Hexaederflächen dadurch immer weiter abnehmen, andererseits steht am Rande dieser Reihe der reine Würfel, und der soll wie wir oben gesehen haben, wieder dieselbe Löslichkeit haben wie die Gleichgewichtsform, mit der er denselben Abstand der Würfelflächen gemeinsam hat. Von unsern ursprünglichen Annahmen führt also ein konsequent durchgeführter Weg zu einem nicht einheitlichen Ergebnis. Der hier zutage tretende Widerspruch beruht nun offenbar

darauf, dass wir stillschweigend nicht nur unsere „Gleichgewichtskombination" (die im Falle $\sigma_w > \sqrt{3}\sigma_o$ allerdings ein reines Oktaeder, wenn $\sigma_w < \frac{\sigma_o}{\sqrt{3}}$, ein reines Hexaeder wird), sondern ausserdem auch ein rein ausgebildetes Hexaeder und ein rein ausgebildetes Oktaeder aufgefasst haben als Formen, die mit einer Lösung von bestimmter Konzentration im absoluten Gleichgewicht seien, denn das ist ja Voraussetzung für die Einbeziehung in einen thermodynamischen Kreisprozess. Eine bestimmte Gewichtsmenge fester Substanz könnte also mit einer bestimmten Menge Lösungsmittel in drei (oder mindestens in zwei) verschiedenen Formen im Gleichgewicht sein. Das Minimum an freier Energie kann aber jedenfalls nur eine Konstellation haben, und wir haben ja auch gesehen, dass unsere Annahme zu widerspruchsvollen Konsequenzen führte. Der Widerspruch löst sich, wenn wir einem jeden Kristall die Fähigkeit, beiderlei Flächen auszubilden, zuschreiben, so dass dann tatsächlich nur eine Form wirklich stabil wäre (dabei können die andern Formen sehr wohl durch eine ausserordentlich geringe Umwandlungsgeschwindigkeit, die eventuell durch einen „Anstoss" sehr vergrössert werden könnte, scheinbar stabil sein). Diese allein wirklich stabile Form ist, wenn $\frac{\sigma_o}{\sigma_w}$ zwischen $\sqrt{3}$ und $\frac{1}{\sqrt{3}}$ liegt, eine Kombination von Würfel und Hexaeder, wenn $\sigma_o > \sqrt{3}\sigma_w$, ein reines Hexaeder; ist $\sigma_o < \frac{\sigma_w}{\sqrt{3}}$, ein reines Oktaeder; nur solche Formen sind einer thermodynamischen Betrachtung zugänglich, und die quantitative Beziehung zwischen Löslichkeit und Grösse des Flächenabstandes gilt nur für sie. Qualitativ dagegen lässt sich über die Löslichkeit der Flächen von Formen, die in Wahrheit nicht stabil sind, sehr wohl etwas aussagen. Verlangt der Wert des Verhältnisses der Oberflächenspannungskonstanten ein reines Hexaeder als stabile Form, so müsste ein Oktaeder (wenn auch vielleicht mit experimentell nicht messbarer Geschwindigkeit) in einer Lösung die Würfelflächen in immer zunehmender Grösse ausbilden, bis schliesslich die Oktaederflächen völlig verschwunden sind. Dies ist nur möglich, wenn die Oktaederflächen den Würfelflächen gegenüber die schwerer löslichen sind. An einem z. B. durch Züchtung in einem andern Lösungsmittel erhaltenen Oktaeder und unserem, dem stabilen Zustande entsprechenden Hexaeder können also ganz wohl Löslichkeitsunterschiede nachweisbar sein. Ist nun das Oktaeder wirklich stabil, so gilt natürlich ganz analoges über seinen Löslichkeitsunterschied gegenüber den Hexaederflächen. (Entspricht endlich eine ganz bestimmte Kombination von

beiden Holoedern dem Minimum an Oberflächenenergie, so werden an einer irgendwie erhaltenen andern Form die zu gross entwickelten Flächen im Vergleich zur Gleichgewichtsform und erst recht im Vergleich zu den zu klein entwickelten eine geringere Löslichkeit haben, da nur dann der Kristall der absoluten Gleichgewichtslage zustreben kann.) Wir kommen so zu dem auf den ersten Blick paradoxen Resultat, dass die stabile Form diejenige mit der grössern Löslichkeit ist; denn nur dann kann die andere auf dem Umwege über das Kubooktaeder sich in die stabile verwandeln. Es bildet keinen Gegensatz hierzu, dass die stabile, löslichere Form in einer gemeinsamen Lösung sich auflösen und die andere, labile, weniger lösliche wachsen müsste; diese muss während oder nach ihrer Vergrösserung sich wieder in die stabile verwandeln, so dass das Gesamtergebnis ein einziger Kristall der stabilen Form wäre, also unter allen denkbaren Konstellationen des Systems die mit der kleinsten Oberflächenenergie. Ein mit Arbeitsleistung nach aussen hin verbundener immerwährender Kreisprozess liesse sich somit auf keinen Fall hieraus entwickeln, obwohl die stabile Form löslicher ist, als die labile.

Wir sehen also, dass das zuerst von Ostwald angegebene Prinzip, die Grösse von Kristallen zur Löslichkeitsverminderung in Beziehung zu setzen, nur mit Vorsicht angewendet werden darf. Auch nach der modifizierten Anwendung dieses Prinzipes jedoch ergibt sich, und zwar für alle Fälle, ein Löslichkeitsunterschied zwischen reinem Hexaeder und reinem Oktaeder. Über die Grösse dieses Unterschiedes und damit über die Möglichkeit seines experimentellen Nachweises lässt sich allerdings vom Standpunkte der Theorie nichts aussagen; doch auch das Beobachtungsmaterial Ritzels hat wohl keine unbedingt überzeugende Kraft, da, wie Le Blanc und Schmandt[1]) bemerken, der Schluss von Geschwindigkeitsphänomenen auf Gleichgewichtszustände prinzipiell etwas Missliches hat.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 637 (1911).

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut.

Über den Einfluss der Konzentration und der verschiedenen farblosen Metallionen auf die Absorption farbiger Salzlösungen.

Von

A. Hantzsch.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 5. 13.)

Nach meinen zahlreichen Untersuchungen über polychrome und chromoisomere Salze können die farblosen Kationen der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle, sowie die des Silbers und Thalliums mit gewissen farbigen Anionen verschiedenfarbige (polychrome) Salze bilden; sogar ein und dasselbe farblose Metall kann bisweilen mit demselben farbigen Anion verschiedenfarbige „chromoisomere" Salze erzeugen. Diese starke Veränderung der Absorption hat hier, wie in allen analogen Fällen, auf eine Veränderung der Konstitution zurückgeführt werden können; die Bedingung dieser Polychromie und Chromoisomerie ist nämlich eine konstitutive Veränderlichkeit des betreffenden Anions: dasselbe muss mindestens zwei verschiedene Bindestellen für das Kation, also in der Regel zwei verschiedenartig gebundene Sauerstoffatome aufweisen, von denen jedes das Kation zu binden vermag. So sind z. B. von den Violuraten zwei strukturisomere Salze denkbar:

1. Oximsalze $\begin{array}{l} -C=O \\ \quad | \\ -C=N.OMe \end{array}$ 2. Nitrosoenolsalze $\begin{array}{l} -C-OMe \\ \quad \| \\ -C-N=O \end{array}$

Auf derartige strukturverschiedene Typen sind also, wie gezeigt werden konnte, die polychromen Salze zurückzuführen; allerdings mit der hier nicht nochmals zu begründenden Erweiterung dieser Strukturformeln zu Nebenvalenzformeln, wonach die chromoisomeren Salze als Valenzisomere, bzw. Mischsalze beider Formen erscheinen:

(1) $\begin{array}{l} -C=O\cdots Me \\ \quad | \qquad\quad | \\ -C=N-O \end{array}$ (2) $\begin{array}{l} -C-O-Me \\ \quad \| \qquad\quad \vdots \\ -C-N=O \end{array}$

Diese chemische Erklärung der Polychromie wurde auch dadurch bestätigt, dass farbige Anionen von symmetrischer Konstitution, also z. B. Anionen mit lauter gleichartig gebundenen Sauerstoffatomen, durch Verbindung mit den verschiedenen farblosen Metallen nie polychrome, sondern nur monochrome Salze bilden. Dies gilt also z. B. für die stets gelblichen Ferrocyanide $Fe(CN)_6Me_4$, die stets gelben Alkalimonochromate $(CrO_4)Me_2$, die stets orangen Dichromate $(Cr_2O_7)Me_2$, die stets violetten Permanganate $(MnO_4)Me$, die stets orangegelben Chloroplatinate $(PtCl_6)Me_2$ usw. Es wurde aber auch durch optische Untersuchung derartiger Salzlösungen mit Hilfe der photographischen Absorptionsmethode und der Extinktionsmethode nachgewiesen, dass die Salze dieser farblosen Metalle mit einem farbigen, koordinativ gesättigten und daher konstitutiv unveränderlichen Anion untereinander und auch mit den freien Säuren optisch fast identisch sind, solange das betreffende chromophore Anion unverändert bleibt, und dass auch die Ionen dieser Salze und Säuren von dem nichtionisierten Anteil optisch nicht merklich verschieden sind. Scheinbare Ausnahmen hiervon, also erhebliche optische Differenzen, konnten immer auf chemische Ursachen, und zwar auf Veränderung der chromophoren Anionen oder Kationen, z. B. auf Übergang von CrO_4 in Cr_2O_7, Zersetzung von $Cu(NH_3)_4$ usw. zurückgeführt werden. Systematisch und mit möglichster Genauigkeit war jedoch die Frage noch nicht entschieden worden, ob die verschiedenen „farblosen" Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle in Verbindung mit stark absorbierenden (farbigen), aber konstitutiv unveränderlichen, nach A. Werner koordinativ gesättigten Anionen nicht doch gewisse schwache optische Effekte hervorbringen, zumal bekanntlich diese farblosen Kationen in Verbindung mit farblosen Anionen doch im äussersten Ultraviolett etwas verschieden absorbieren. Ebenso sollte exakt geprüft werden, ob sich mit Hilfe der Absorptions- und Extinktionsmethode in sehr konzentrierten Lösungen nicht doch ein gewisser Einfluss der Verdünnung, bzw. der Dissociation auf die Absorption nachweisen liesse. Diese Aufgaben habe ich mit Herrn C. S. Garrett an einigen anorganischen Salzen und mit Herrn Dr. F. Gajewski an einigen organischen Salzen behandelt.

I. Versuche an anorganischen farbigen Salzen und Säuren; von C. S. Garrett.

Als Versuchsobjekte waren natürlich sehr stark farbige Salze wie die Permanganate ausgeschlossen, da sie in den für die Untersuchung notwendigen konzentrierten Lösungen zu wenig durchlässig sind. Am

besten geeignet erwiesen sich die schwächer farbigen und zugleich leicht löslichen Monochromate und Ferrocyanide, zum Teil auch die Chloroplatinate. Dagegen mussten die Dichromate ausgeschlossen werden, weil sie, wie ich nachgewiesen habe[1]), in ihren sauer reagierenden Lösungen nicht optisch konstant sind, indem sie darin wahrscheinlich spurenweise in Monochromate und Trichromate oder Trichromsäure zerfallen.

Alle Stoffe wurden bis zur optischen Konstanz gereinigt. Ihre möglichst konzentrierten Lösungen wurden zuerst mit Hilfe der Absorptionsmethode (Steinheilschem Quarzspektrographen und Eisenbogenlicht), dann aber auch mit Hilfe der noch genauern Extinktionsmethode verglichen, und zwar teils mit dem König-Martensschen Spektralphotometer und der Quecksilberdampflampe, teils mit dem Hilger-Hüfnerschen Spektralphotometer und einer Nernstschen Lampe als Lichtquelle, der bekanntlich durch den letztern Apparat Licht von jeder, also auch der für die Extinktion günstigsten Wellenlänge, freilich von nicht absoluter Homogenität, entnommen werden kann.

Sehr konzentrierte Lösungen wurden mit Hilfe von K. Schäfers Apparat in den erforderlichen sehr kleinen Schichtdicken bis zu Bruchteilen von Millimetern untersucht.

Gemessen wurde stets zwischen 17—20°. Alsdann konnte der Einfluss der Temperatur auf die Absorption dieser Salzlösungen vernachlässigt werden, da zufolge besonderer Kontrollmessungen selbst durch weit stärkere Temperaturschwankungen die Absorption der gemessenen konzentrierten Salzlösungen innerhalb der Genauigkeit der Methode nicht merklich beeinflusst wird. So sei daran erinnert, dass die Molekularextinktion von K_2CrO_4 in verdünntem Kali für $\lambda = 436$ bei 20° 315 Einheiten, bei 90° 322 Einheiten beträgt[2]), also selbst innerhalb 70° sich nur oder wenig verändert.

a) Monochromate und Ferrocyanide.

Die verschiedenen Alkalimonochromate mussten, um die beim Kaliumsalz (loc. cit. S. 365) in rein wässeriger Lösung nachgewiesene partielle Umwandlung des durch Hydrolyse erzeugten sauren Chromations $HCrO_4$ in Dichromation Cr_2O_7 auszuschliessen, in alkalischer Lösung verglichen werden. Hierbei erwies es sich am zweckmässigsten, nicht von den teilweise hygroskopischen Salzen, sondern von reinem Chromtrioxyd auszugehen, als welches sich das Kahlbaumsche Präparat

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 368—370 (1910).

[2]) A. Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 375 (1910).

nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd erwies (gef. durch Titration 100·1%ig.). Von diesem wurde mit reinstem Wasser eine 10fach molare Lösung hergestellt, deren Gehalt wieder analytisch kontrolliert, bzw. korrigiert und hiervon gleiche Volumina stets mit der gleichen Pipette auf gleiche Weise in bestimmte Volumina der vorher titrierten Lösungen der verschiedenen Basen eingetragen. Nur die Magnesiumchromatlösung musste natürlich durch Digerieren von reinster (analysierter) Magnesia mit der Chromsäurelösung bereitet werden. Alle Lösungen wurden vor der optischen Untersuchung von etwa noch vorhandenen Flöckchen durch Filtration befreit. — Die verschiedenen Ferrocyanide wurden einfach aus Wasser bis zur optischen Konstanz ihrer Lösungen umkristallisiert.

Absorptionsspektren der konzentrierten Salzlösungen.

Nach den zunächst vorgenommenen photographischen Aufnahmen besitzen alle Monochromate vom Magnesium- bis zum Rubidiumsalz keine durch die Absorptionsmethode nachweisbare Verschiedenheit des Spektrums; die Kurven sämtlicher Monochromate sind auch in den untersuchten ziemlich starken Konzentrationen — halbmolare Lösungen in reinem Wasser und in halbmolarem Natron, Kali und Rubidiumhydrat, bzw. für das Magnesiumsalz in halbmolarem Magnesiumchlorid — mit der von mir bereits früher ermittelten Kurve von verdünnten wässerigen oder alkalisierten Kaliummonochromatlösungen[1]) identisch, obgleich es sich hier um Lösungen handelt, die sehr viel undissociierte Salze enthalten. So berechnet sich der nicht ionisierte Anteil, auf CrO_4-Normalität bezogen, nach Bredigs bekannter korrigierter Formel bei 25° für rein wässerige norm. Lösungen von *K*-Salz = 44·7%, *Na*-Salz = 52·6%, *Li*-Salz = 55·1%, *Mg*-Salz = 60·4%; in den gleichfalls untersuchten Lösungen in $^1/_2$- bis $^3/_2$-norm. Alkali ist er natürlich noch beträchtlich grösser.

Danach ist auch die in verdünnten (ca. 0·001 molaren) rein wässerigen Monochromatlösungen schon früher (loc. cit. S. 367) optisch nachgewiesene kleine Menge von Dichromat in diesen sehr konzentrierten Lösungen so gering, dass sie durch die Absorptionsmethode nicht mehr zu ermitteln ist.

Auch die verschiedenen Ferrocyanide, nämlich das Kalium-, Natrium- und Calciumsalz absorbieren nach Fig. 1 in sehr konzentrierten wässerigen Lösungen identisch. Diese Lösungen mussten jedoch aus den bis zur optischen Konstanz umkristallisierten Salzen mit Hilfe von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 367, 370 (1910).

frisch ausgekochtem destillierten Wasser bereitet und ziemlich rasch untersucht werden, da sie beim längern Stehen durch partielle Zersetzung des Ions $Fe(CN)_6$ etwas dunkler wurden und dann auch etwas stärker absorbierten. Dies zeigt eine drei Monate alte Lösung durch die Punktkurve auf derselben Figur. Diese Zersetzung wird durch Spuren von H-Ionen hervorgerufen, denn sie blieb in alkalisierten Lösungen aus, trat aber um so schneller und stärker auf, je mehr das Lösungswasser mit Kohlendioxyd gesättigt wurde. Namentlich durch Veränderung der Molekularextinktionen liess sich dieser Vorgang zahlenmässig verfolgen[1]).

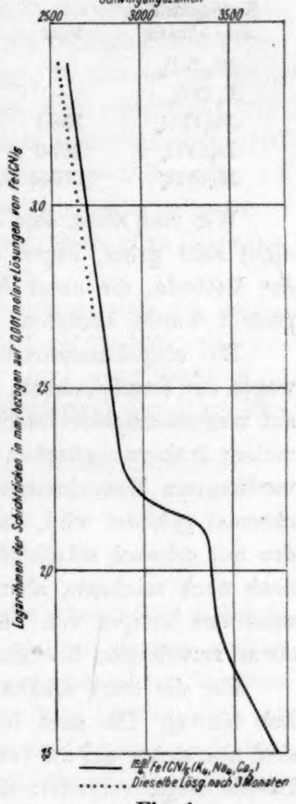


Fig. 1.

Während also mittels der Absorptionsmethode ein optischer Unterschied zwischen den verschiedenen Alkali- und Erdalkalichromaten und Ferrocyaniden sowie auch zwischen den undissociierten Salzen und ihren Ionen nicht nachgewiesen werden kann, liessen sich mit Hilfe der viel empfindlichern Extinktionsmethode doch geringe optische Differenzen nachweisen.

Molextinktionen der konzentrierten Salzlösungen.

Die Zahlen der folgenden Tabellen sind Mittelwerte aus mindestens zwei gut übereinstimmenden, voneinander unabhängigen Versuchsreihen. Wegen der Wichtigkeit der Resultate sind sie ausserdem noch von einem zweiten Beobachter (Dr. K. Voigt) kontrolliert und bestätigt worden, und zwar mit König-Martens' Spektralphotometer und homogenem Heliumlicht $\lambda = 502$.

---

[1]) Z. B. gab eine Ferrocyankaliumlösung in gewöhnlichem (nicht kohlensäurefreien) destillierten Wasser im König-Martensschen Spektralphotometer bei der Ablesung folgende, sich rasch verändernde Winkelablesungen, die hier nur als optischer Beleg für die rasche chemische Zersetzung angeführt seien: nach 15 Min. $\alpha_2 = 38{\cdot}2^\circ$; nach $1^1/_2$ St. $\alpha_2 = 37{\cdot}4^\circ$; nach 6 St. $\alpha_2 = 37{\cdot}0^\circ$ und in einem mit Kohlensäure gesättigten Wasser sogar nach 15 Min. $\alpha_2 = 36{\cdot}5^\circ$; nach 1 St. $\alpha_2 = 16{\cdot}0^\circ$; nach 20 St. $\alpha_2 = 7{\cdot}6^\circ$.

Tabelle 1.

Molekularextinktionen von Monochromaten; halbmolare Lösungen (+ norm. Alkali).

Konzentration des Alkalis	$\lambda = 502$ Spur	$\lambda = 500$ Spur	1 Mol	2 Mol	3 Mol
Rb_2CrO_4	—	—	151·9	—	—
K_2CrO_4	—	197·5	177·3	166·6	150·6
Na_2CrO_4	153·1	—	201·2	191·2	185·6
Li_2CrO_4	167·0	—	216·8	gefällt	—
$MgCrO_4$	[177·5]	—	[235·6]	—	—

Wie man sieht, sind die Veränderungen der Extinktionswerte zwar nicht sehr gross, liegen aber doch weit ausserhalb der Fehlergrenzen der Methode, die unter den Versuchsbedingungen, wie besonders festgestellt wurde, höchstens 0·5% betragen.

Die eingeklammerten Zahlen des Magnesiumsalzes beziehen sich wegen der Unmöglichkeit, zu der Lösung Magnesiumhydrat hinzuzufügen, auf magnesiumchloridhaltige Lösungen, sind aber deshalb, weil nach meiner frühern optischen Untersuchung[1]) in neutralen, allerdings viel verdünntern Monochromatlösungen neben Spuren von Alkali etwas Dichromat gebildet wird, für den Vergleich auszuschalten; und selbst in den nur schwach alkalisierten Lösungen der Alkalimonochromate könnten doch noch minimale, aber je nach der Stärke der Kationen etwas verschiedene Mengen von Dichromaten enthalten sein und die Absorption etwas verschieden beeinflussen.

Für die stark alkalischen Lösungen fällt diese Fehlerquelle natürlich hinweg. Die auch in ihnen nachgewiesenen optischen Differenzen sind also sicher auf die verschiedenen Kationen zurückzuführen. Wie die Tabelle zeigt, verändert sich die Absorption sehr konzentrierter Monochromatlösungen zwar nicht stark, aber doch merklich bei einem und demselben Salze mit der Menge des Alkalis, und bei den verschiedenen Salzen mit der Natur der Metallionen: die Absorption nimmt ab mit Zunahme des Alkalis in der Lösung und mit Zunahme des positiven Charakters der Alkalimetalle. Es wäre nun allerdings möglich, dass z. B. die Rubidiumlösungen deshalb schwächer absorbieren als die Lithiumlösungen, weil die bekanntlich stärker dissociierten Rubidiumsalze mehr Ionen enthalten als die etwas schwächer dissociierten Lithiumsalze, wonach die Chromationen etwas schwächer absorbieren würden als die undissociierten Salze. Dem gegenüber ist aber daran zu erinnern, dass nach meinen zahlreichen Untersuchungen etwas verdünnterer, aber noch viel undissociierte Salze und Säuren enthaltender Lösungen nie-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 366 (1910).

mals eine optische Verschiedenheit zwischen dem nicht ionisierten Anteil und den Ionen aufgefunden worden ist, und dass nach Heydweillers Arbeit: „Über die optischen Eigenschaften der Ionen“[1]), auch die Dispersion der Alkalihaloidlösungen im sichtbaren Spektrum merklich unabhängig von der Dissociation ist. Da hiernach die Ionisation mindestens keine merklichen optischen Effekte hervorbringt, so könnte die etwas verschiedene und mit der Stärke der Kationen sich regelmässig verändernde Absorption auch davon herrühren, dass jedem Alkalichromat als solchem eine spezifische Absorption zukomme, wie dies für die später zu besprechenden verschiedenen organischen Alkalisalze nachgewiesen werden wird. Dies könnte für die Monochromate etwa folgendermassen „erklärt“, bzw. formell dargestellt werden:

Unter der wohl wahrscheinlichen Voraussetzung, dass die beiden Metallatome mit den beiden sogenannten doppelt gebundenen, also ungesättigten Sauerstoffatomen des Chromations durch Restaffinitäten in Beziehung treten, kann man die übliche Strukturformel der Monochromate $\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!\!>\!Cr\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{OMe}{OMe}$ erweitern zu der folgenden Nebenvalenzformel:

$$Me\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!Cr\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{O}{O}\!>\!Me$$

Diese Restaffinitäten könnten aber je nach der verschiedenen Stärke der Kationen etwas verschieden stark sein und so gewisse geringe Verschiedenheiten des molekularen Gefüges und ebensolche Verschiedenheiten der Absorption veranlassen. In wässeriger Lösung wird sich diese Verschiedenheit auch in einem verschiedenen Verhalten zu Wasser, also des Hydratzustands äussern; die verschiedenen Monochromate könnten also auch in ihren sehr konzentrierten Lösungen noch nicht in identischen Hydratzuständen vorhanden sein; die geringen Differenzen der Absorption könnten also auch auf Verschiedenheit des Solvatationsgrads beruhen.

Tabelle 2.

Molekularextinktionen von Ferrocyaniden; $^1/_4$-mol. Lösungen; $\lambda = 436$.

Lösungsmittel	Reines Wasser	norm. Alkali	2-norm. Alkali
$K_4Fe(CN)_6$	462·6	446·4	gefällt
$Na_4Fe(CN)_6$	470·2	440·2	„
$Ca_2Fe(CN)_6$	487·4	[474·8][2]) in norm. $CaCl_2$	—

[1]) Physikal. Zeitschr. 13, 1010 (1912).

[2]) Die eingeklammerten Werte des Calciumsalzes sind, weil sie sich nicht auf entsprechend alkalische Lösungen beziehen, nicht streng vergleichbar.

Wie diese Tabelle zeigt, sind die Differenzen der Molextinktionen bei den allerdings halb so konzentrierten Ferrocyanidlösungen viel geringer als bei den Chromatlösungen, und bei Anwesenheit von Alkali für Kalium- und Natriumsalz nur sehr wenig verschieden, obgleich in beiden Lösungen sehr viel undissociierte Salze vorhanden sein müssen. Die etwas grössern Differenzen in rein wässeriger Lösung könnten vielleicht auch, trotz der neutralen Reaktion der Ferrocyanide, mit der oben bereits nachgewiesenen, durch minimale Hydrolyse oder durch den Kohlensäuregehalt des Wassers hervorgerufenen Zersetzung des Ferrocyanions zusammenhängen, die zufolge der Punktskurve von Fig. 1 eine Zunahme der Absorption bewirkt. Nach alledem ist der Einfluss der Dissociation und auch der der Kationen auf die Absorption bei den Ferrocyaniden mindestens äusserst gering. Übrigens sind auch die viel grössern Differenzen der Molextinktionen der verschiedenen Chromate nicht Zeichen von erheblichen Differenzen der Absorption, da, wie oben gezeigt, die photographisch ermittelten Absorptionskurven aller Chromate keine merklichen Differenzen erkennen lassen.

b) Chlorplatinsäure und Chlorplatinate.

Durch Untersuchung der Verbindungen des Komplexes $PtCl_6$ wird die der Komplexe CrO_4 und $Fe(CN)_6$ insofern ergänzt, als bei erstern auch die freie Säure mit den Alkalisalzen verglichen und wegen der Leichtlöslichkeit von Säure und Natriumsalz auch in Alkoholen der Einfluss verschiedener Medien auf die Absorption untersucht werden kann. Salze und Säure wurden zuerst aus Alkohol und dann aus Wasser bis zu konstantem Wassergehalt umkristallisiert. So wurde gefunden:

$PtCl_6H_2$, $6H_2O$ Verlust bei ca. 100° 20·79%. Ber: für $6H_2O$ 20·86%
$PtCl_6Na_2$, $6H_2O$ „ „ „ 100° 19·22%. „ „ „ 19·23%.

Der zur Lösung verwandte Alkohol wurde durch Stehen und Destillieren über Aluminiumamalgan entwässert; der Amylalkohol wurde erst mit Schwefelsäure von basischen Verunreinigungen befreit und dann über Kalk destilliert.

Wie bereits bei verdünntern Lösungen festgestellt worden war[1], absorbieren Säure und Natriumsalz in Wasser fast identisch; dies wurde auch für 0·1-norm. Lösungen bestätigt; ebenso dass die Äthylalkohollösung der wasserfreien Säure erheblich stärker absorbiert. Noch mehr gilt dies für die Äthylalkohollösungen des Natriumsalzes und am stärksten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 364 (1910).

für die Amylalkohollösungen der Säure. Dies ergibt sich sowohl aus den Molekularextinktionen als auch aus den Absorptionskurven der Fig. 2.

Tabelle 3.

Mol. Extinktionen; 0·1 Mol. Lösungen; $\lambda = 526{\cdot}8$.

	In H_2O	In C_2H_6O	In 62% $C_5H_{12}O$ + 38% C_2H_6O
$PtCl_6H_2$	553	744	945
$PtCl_6Na_2$	575	863	—

Wie man sieht, sind die Differenzen der Extinktionswerte recht beträchtlich; aber auch hier sind sie, wie Fig. 2 zeigt, nur durch geringe, fast parallele Verschiebungen der Absorption hervorgerufen.

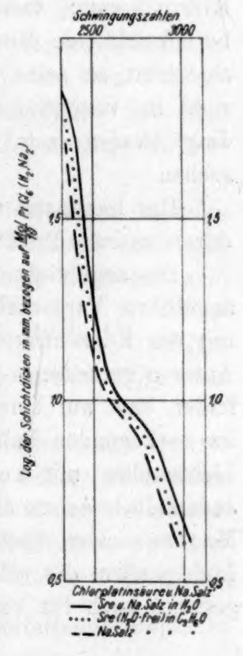


Fig. 2.

Durch das optische Verhalten der Chloroplatinate wird also bestätigt, dass die Salzbildung an sich nur einen geringen optischen Effekt hervorbringt; Lösungsmittel wirken aber hier stärker als z. B. bei den Permanganaten[1]) und in demselben Sinne, wie auch sonst häufig beobachtet worden ist: die Absorption der alkoholischen Lösung ist merklich stärker als die wässeriger Lösungen und steigert sich noch mit Zunahme der Molekulargewichte der Alkohole. Die chemische Ursache hiervon wird darin zu suchen sein, dass auch die koordinativ gesättigten Komplexe MnO_4, CrO_4, $Fe(CN)_6$, $Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\(NO_2)_4\end{matrix}$, $PtCl_6$ usw. doch gegenüber Lösungsmitteln nicht völlig indifferent sind, sondern durch verschiedene Solvatation (Addition verschiedener Medien) chemisch und damit optisch etwas verschieden werden können, und zwar der Komplex $PtCl_6$ in erhöhtem Grade als der Komplex MnO_4.

Kupfervitriol in konzentrierten Lösungen.

Nach einer jüngst erschienenen Veröffentlichung meines frühern Mitarbeiters C. S. Garrett: „Die Wirkung des Säureradikals auf die Färbungsstärke von Kupfersalzen", die derselbe nach seinen oben mitgeteilten Messungen an Chromaten, Ferrocyaniden und Chlorplatinaten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 374 (1910).

später bei Herrn E. C. C. Baly ausgeführt und ohne meine Kenntnis publiziert hat[1]), soll auch die Absorption verschiedener Kupfersalze und speziell die des Kupfervitriols in konzentrierten wässerigen Lösungen merklich abhängig sein von der Verdünnung und von der Natur der Anionen.

Diese Resultate mussten indes schon deshalb verdächtig erscheinen, weil die aus Garretts Zahlen berechneten Differenzen zwischen den Extinktionswerten je zweier aufeinander folgenden Verdünnungen sehr stark und ganz unregelmässig schwanken — was hier nicht ziffernmässig belegt werden soll, aber deshalb um so mehr ins Gewicht fällt, als die Extinktionswerte selbst nicht sehr stark voneinander abweichen. Hierzu kommt, dass nach meinen eigenen, von Herrn Garrett nicht berücksichtigten Messungen sogar fester Kupfervitriol nur wenig anders absorbiert, als seine verdünnten Lösungen[2]), und dass diese Differenzen wohl im wesentlichen durch die experimentellen Schwierigkeiten bedingt werden, feste Kristalle optisch so exakt wie Lösungen zu untersuchen.

Die hierdurch veranlasste Nachprüfung von Garretts Versuchen durch meinen Privatassistenten Herrn Dr. K. Voigt hat nun ergeben:

Die angebliche, übrigens auch schon früher von Vaillant[3]) u. a. angeführte Veränderlichkeit der Molextinktion von Kupfersulfatlösungen mit der Konzentration ist tatsächlich nicht vorhanden. Die von diesen Autoren gefundenen Differenzen müssen wohl auf methodische Versuchsfehler, bzw. auf Unzulänglichkeit des jeweils benutzten Apparates und im vorliegenden Falle vor allem auf die gefährliche Verwendung von Lichtquellen mit kontinuierlichen Spektren zurückgeführt werden. Jedenfalls beweisen die folgenden Extinktionsmessungen mit dem König-Martensschen Spektralphotometer unter Verwendung homogener Lichtquellen die völlige Gültigkeit des kolorimetrischen Verdünnungsgesetzes auch für konzentrierte Kupfersulfatlösungen:

Tabelle 4.

1.	$\lambda = 667{\cdot}8$. (Helium)]	Mol. Ext. für 1-mol. Lösung.	3·802 3·726	Mittel 3·764	$\Delta = +\,{}^2/_3\%$
		„ „ „ $^1/_{10}$-mol. „	3·794 3·789	„ 3·791	
2.	$\lambda = 576$. (Quecksilber)	Mol. Extinktion für $^1/_2$-mol. Lösung	0·469		$\Delta = {}^1/_2\%$.
		„ „ „ $^1/_{10}$-mol. „	0·471		

---

[1]) Zeitschr. f. Elektroch. **19**, 1 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **72**, 378 (1910).

[3]) Ann. Chim. Phys. **28**, 213 (1903).

Die Extinktion bleibt also für beide Wellenlängen innerhalb der Fehlergrenzen konstant, obgleich die Konzentration stark verändert worden ist, während die Extinktionswerte nach Garrett z. B. für $\lambda = 670\,\mu\mu$ angeblich von 5·311 in 0·5-norm. Lösungen auf 5·002 in 0·1-norm. Lösung sinken sollen.

Hiernach ist also die angebliche Variabilität der Absorption mit der Konzentration bei Kupfersulfatlösungen nicht vorhanden[1]; und bei andern Kupfersalzlösungen (mit Ausnahme von Kupferhaloiden und Kupferacetat) mindestens unwahrscheinlich. Jedenfalls kann in Garretts Versuchen nicht, wie derselbe entwickelt, eine Stütze für die an sich ganz plausible „Kraftfeldertheorie" von Baly gefunden werden. Vielmehr spricht die optische Konstanz von Kupfersulfat innerhalb aller Konzentrationen ebenfalls zugunsten der von mir vertretenen chemischen Theorie, wonach die Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration dadurch erklärt wird, dass im festen und gelösten Salz derselbe Chromophor, das dem Kupfertetrammin $Cu(NH_3)_4$ analoge Kupfertetraquo-Kation $Cu(OH_2)_4$ vorhanden ist.

Dass für konzentrierte Kupferchlorid- und -bromidlösungen das kolorimetrische Verdünnungsgesetz (wie auch Garrett bestätigt) nicht gilt, hat natürlich auch eine chemische Ursache: in diesen Lösungen sind noch haloidhaltige, stärker absorbierende Komplexe, wohl $\left[Cu{X \atop (OH_2)_3}\right]'$ vorhanden, die erst bei grösserer Verdünnung völlig in $Cu(OH_2)_4$ übergehen.

Und selbst wenn auch noch andere Kupfersalze entsprechend Garretts Messungen in konzentrierter Lösung wirklich etwas anders absorbieren sollten, als in verdünnter, so wäre doch diese Abweichung mindestens viel wahrscheinlicher auch analog wie bei den Haloidsalzen und dem Acetat, also chemisch durch das Vorhandensein analoger Komplexe, wie z. B. von $Cu{NO_3 \atop (OH_2)_3}$ neben den normalen Kupfertetraquokomplexen zu erklären, als nach Garrett physikalisch durch Balys Theorie von der Veränderung des Schwingungszustandes des gelösten Salzes durch das Lösungsmittel; denn gerade dann würde die optische Konstanz konzentrierter Lösungen von Kupfersulfat und andern Salzen eine schwer zu erklärende Anomalie darstellen.

---

[1]) Auch durch Anwesenheit von Schwefelsäure wird die Absorption von Kupfersulfatlösungen nicht beeinflusst, entsprechend der nach Carrara (Gaz. chim. 30, II, 35) überaus geringen Hydrolyse dieses Salzes.

II. Versuche an organischen farbigen Salzen; von Dr. F. Gajewski.

Organische Säuren und Salze von starker Absorption im sichtbaren Spektralgebiet sind bekanntlich stets ungesättigt, enthalten also Restaffinitäten, die durch die üblichen Strukturformeln als Doppelbindungen wiedergegeben werden. Farbige organische Anionen sind daher weit weniger gesättigt, als die anorganischen Anionen der vorher behandelten koordinativ gesättigten Salze; sie werden also durch verschiedene Kationen chemisch und damit auch optisch etwas stärker spezifisch beeinflusst werden. Dies ist in der Tat bestätigt worden.

Als Versuchsobjekte mussten solche farbige Salzreihen gewählt werden, die sich (da wässerige Lösungen vorwiegend die Ionenfarbe ergeben würden) sämtlich leicht in Alkohol lösen. Diesen Bedingungen genügen weitgehend die aus Indandionen (1) durch Isomerisation hervorgehenden Oxindonsalze (2):

$$(1)\quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} \right\rangle CH.R \rightarrow C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} C.R \\ \diagup\!\!\!\!\diagup\, OMe \end{matrix} \quad (2)$$

Gewählt wurden die Salze des Methyloxindons (3), des Acetyloxindons (4) und des Oxindoncarbonsäureesters (5)

$$(3)\quad C_5H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} C.CH_3, \\ \diagup\!\!\!\!\diagup\, OMe \end{matrix} \qquad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} C.CO.CH_3, \\ \diagup\!\!\!\!\diagup\, OMe \end{matrix} \quad (4)$$

$$(5)\quad C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} CO \\ C \end{matrix} \right\rangle \begin{matrix} C.COOC_2H_5 \\ \diagup\!\!\!\!\diagup\, OMe. \end{matrix}$$

Die Salze des Methyloxindons sind sämtlich rot, die des Carbonsäureesters und des Acetylderivates sämtlich gelb[1]). Optisch untersucht wurden nur die bis zur optischen Konstanz umkristallisierten Salze.

a) Die Absorptionskurven alkoholischer Oxindonsalzlösungen sind in üblicher Weise aufgenommen, aber am ultravioletten Ende nur bis zum Verschwinden der spezifischen Unterschiede angeführt worden. Die Fig. 3 enthält unter (A) die Kurven der roten Lösungen von Rubidium- und *Na*-Methyloxindon und unter (B) die der gelben Lösungen von Rubidium-, Lithium- und Calciumacetyloxindon. Wie man sieht, verhalten sich die verschiedenen Salze dieser zwei Säuren deutlich und in demselben Sinne verschieden: je positiver das Metall ist, um so stärker absorbieren sie im sichtbaren Spektralgebiet, und um so stärker

[1]) Lieb. Ann. 392, 302 (1911).

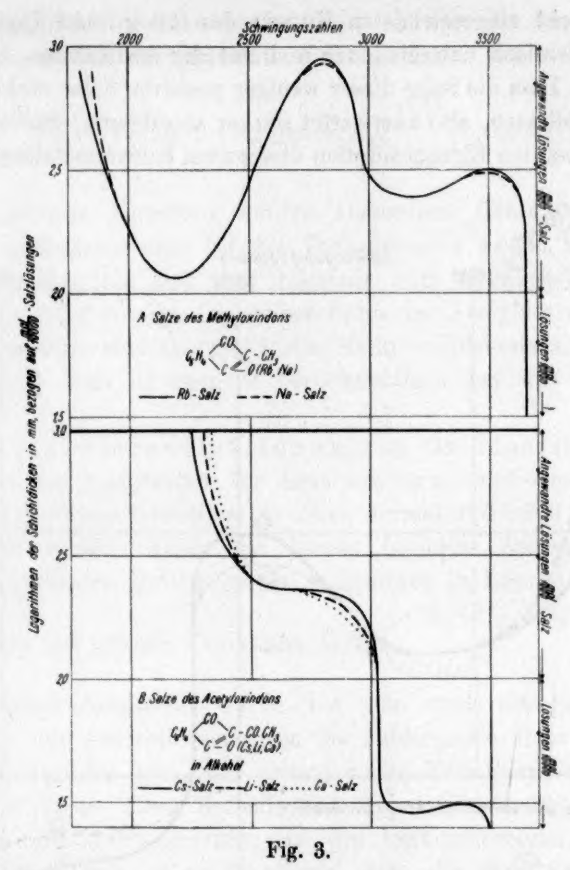


Fig. 3.

wird auch der selektive Charakter der Kurve ausgeprägt; um so höher liegen die Maxima, und um so tiefer die Minima der verschiedenen Kurvenäste. Am deutlichsten zeigt dies die Fig. 4 an acht verschiedenen, sämtlich gelben Salzen des Oxindoncarbonsäureesters

$$C_6H_4\begin{matrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C \diagup \end{matrix} \begin{matrix} C.COOC_2H_5 \\ \parallel \\ O(Cs, Rb, K, Na, Li, Ba, Sr, Ca). \end{matrix}$$

Die Absorption ändert sich auch hier deutlich mit der Natur des Metalls; das *Cs*-Salz absorbiert am stärksten, das *Ba*-Salz am schwächsten, das Lithiumsalz mittelstark. Die übrigen, nicht eingezeichneten Salzkurven liegen, wie nur durch Striche angedeutet werden konnte, dazwischen; und zwar genau nach ihrer Reihenfolge in der Spannungsreihe. Dies wurde auch durch die Photographie der meisten dieser Salzlösungen im sichtbaren Gebiet mittels eines Gitterapparates bestätigt.

Die nicht eingezeichneten Kurven des Silber- und Thalliumsalzes sind fast identisch untereinander und mit der des Kalium-, bzw. Rubidiumsalzes. Dass die Salze dieser weniger positiven Salze nicht die obige Reihe beschliessen, also unerwartet stärker absorbieren, dürfte vielleicht mit der bekannten Eigenabsorption dieser zwei Schwermetallionen zusam-

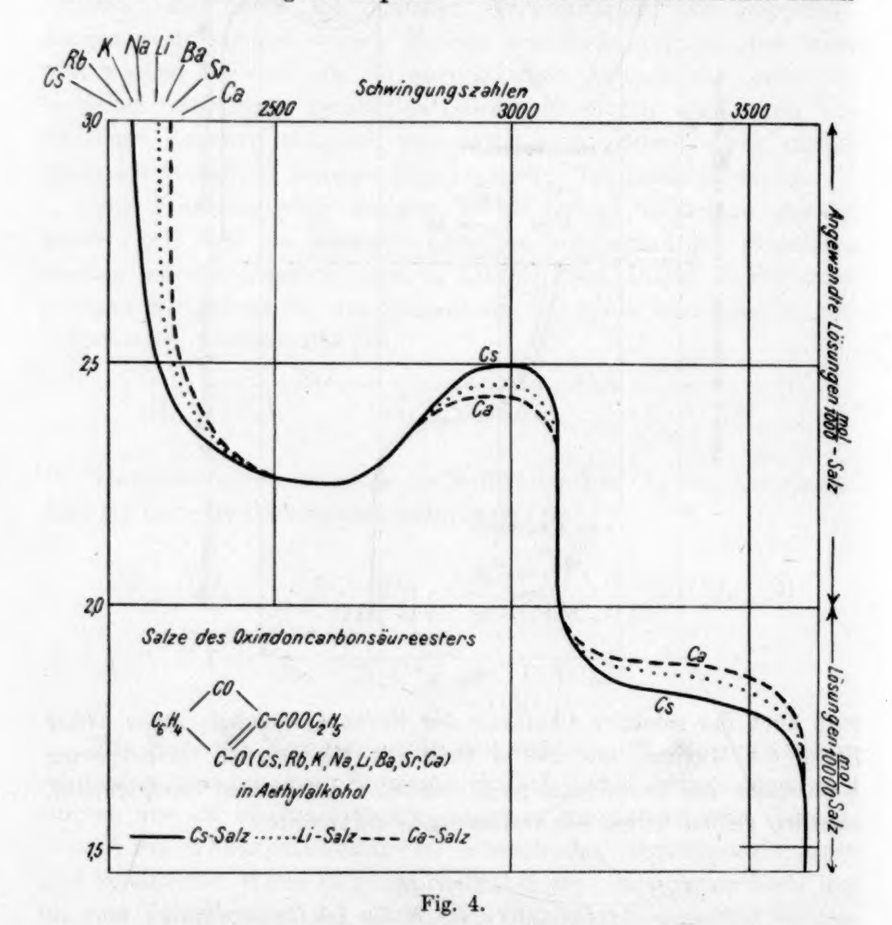


Fig. 4.

menhängen. Zu betonen ist aber, dass die obige Regel für alle drei Oxindonsalzreihen gilt, dass also in ihnen die verschiedenen farblosen Metalle stets die gleichen optischen Effekte erzeugen. Daraus folgt zugleich, dass die Salze des Acetyloxindons und des Oxindoncarbonsäureesters wirklich demselben Strukturtypus, wie die Methyloxindonsalze, also der obigen echten Oxindonformel (2) entsprechen, und dass die optischen Effekte der Metalle im Acetylderivat und Carbonsäureester nicht etwa

mit der Möglichkeit der nur für letztere (nicht aber für die Methyloxindonsalze) konstruierbaren isomeren Salzreihen

$$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C = C(OMe).CH_3 \text{ und } C_6H_4\langle{}^{CO}_{CO}\rangle C = C(OMe).OC_2H_5$$

zusammenhängen. Dieselben würden ausserdem „Chromoisomere" der echten Oxindonsalze sein; für das Vorhandensein zweier farbverschiedener Salzreihen hat sich aber ebenfalls trotz eingehender Versuche keine Andeutung gezeigt. Die gelben Salze des Acetylderivats und des Carbonsäureesters sind also gleich den Methyloxindonsalzen echte Oxindonderivate[1]). Dies ist auch zu berücksichtigen bei den Bestimmungen der

b) Molekularextinktionen von Oxindonsalzlösungen. Theoretisch am geeignetsten für diese wie für alle optischen Vergleiche wären die Methyloxindonsalze, da deren Formel überhaupt keine Strukturisomerie zulässt. Allein die bereits bekannte Zersetzlichkeit der Methyloxindonsalze, ihre langsame Aufspaltung in Lösung zu den farblosen Salzen der offenen Ketonsäure $C_6H_4\langle{}^{CO.CH_2.CH_3}_{COOH}$ kommt zwar, wie besonders festgestellt wurde, bei dem rasch erfolgenden Photographieren der Absorptionsspektren als Fehlerquelle nicht in Betracht, wohl aber bei den viel mehr zeitraubenden Extinktionsbestimmungen.

Somit musste diese Methode auf die viel beständigern Lösungen der Salze des Acetylderivats und des Carbonsäureesters beschränkt werden. Nach dem obigen Nachweis, dass alle diese Salze ebenfalls wahre Oxindonsalze sind, sind die optischen Differenzen aber auch hier nur dem spezifischen Einfluss der verschiedenen Metallionen zuzuschreiben.

Extingiert wurde mit Martens-Königs Spektralphotometer und stets nur mit der blauen Quecksilberlinie $\lambda = 436$, da die gelben Salzlösungen im Gelb und Grün zu schwach absorbieren, und die violette *Hg*-Linie zu lichtschwach ist.

In rein wässerigen Lösungen sind, wie die folgende Tabelle zeigt, die verschiedenen Salze einer und derselben Säure innerhalb der Versuchsfehler optisch identisch, mit einziger Ausnahme der Lithiumsalze.

---

[1]) Vergl. hierzu A. Hantzsch, Lieb. Ann. **392**, 296 (1912).

Tabelle 5.

a) Molextinktionen von Salzen des Acetyloxindons in H_2O; $\lambda = 436$.

Konzentration:	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittel-
Schichtdicke:	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	werte
Sr-Salz	—	400	388	390	384	390
Li- „	—	347	350	358	350	351
Na- „	388	385	390	382	380	383
Cs- „	383	391	387	380	390	387
Tl- „	389	385	381	390	394	388

b) Molextinktionen von Salzen des Oxindoncarbonsäureesters in H_2O; $\lambda = 436$.

Konzentration:	$^1/_{50}$-norm.	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{250}$-norm.	$^1/_{250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittel-werte
Schichtdicke:	1 mm	1 mm	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	10 cm	
Li-Salz	—	490	500	493	486	494	502	490	493
Na- „	514	517	515	530	520	510	530	520	520
K- „	518	512	528	530	518	520	503	519	518
Tl- „	—	523	530	533	528	524	526	528	525

Dass beide Lithiumsalze in wässeriger Lösung etwas geringere Molextinktionen ergaben als die übrigen Alkali- und Erdalkalisalze, ist sehr merkwürdig, aber trotz allen Bemühens vorläufig unerklärlich. Spuren von Verunreinigungen konnten in beiden, vielfach umkristallisierten und auch stets analysierten Salzen nicht aufgefunden werden. Sie erschienen schon im festen Zustande, auch in Pulverform, stets etwas heller als alle übrigen Salze, bei denen Intensitätsunterschiede mit dem Auge nicht wahrgenommen werden konnten. Dennoch dürften diese Abweichungen nicht dem Lithium, sondern einer andern unbekannten Ursache zuzuschreiben sein. Denn erstens fallen die Mittelwerte der Molextinktionen des Lithiumacetyloxindons aus den fast konstanten Werten der übrigen Salze heraus, da das *Li*-Salz nicht nur etwas schwächer als das *Na*-Salz, sondern auch als das *Sr*-Salz absorbiert; und zweitens verschwindet diese Abnormität, wie sogleich gezeigt werden wird, in alkoholischer Lösung.

In stark alkalischer Lösung bleibt die Molextinktion unverändert. Dies lässt sich allerdings nur bei den Acetyloxindonsalzen nachweisen, da die des Carbonsäureesters durch Alkalien rasch verseift werden, gilt aber, wie vorgreifend bemerkt werde, nicht nur für wässerige, sondern auch für alkoholische Lösungen. Danach ist eine Hydrolyse, bzw. Alkoholyse dieser Salze wenigstens in Praxi zu vernachlässigen. Als Beispiel dienen nur die folgenden:

Tabelle 6

Molextinktionen von Acetyloxindonsalzen in $H_2O + 1-10$ Mol Alkali; $\lambda = 436$.

Konzentration:	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittel-
Schichtdicke:	1 mm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	werte
Na-Salz	388	383	384	383	385	385
K- „	384	385	387	390	384	385

In absolut **alkoholischer Lösung** sind dagegen die Salze der verschiedenen farblosen Metallionen, von denen nicht weniger als zehn beim Oxindoncarbonsäureester verglichen wurden, optisch deutlich verschieden. Dieser spezifische Einfluss der verschiedenen Kationen tritt in der folgenden Tabelle hervor:

Tabelle 7.

a) Molextinktionen von Salzen des Acetyloxindons in absol. Alkohol; $\lambda = 436$.

Konzentration:	$^1/_{100}$-norm.	$^1/_{1000}$-norm.	$^1/_{1000}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittel-
Schichtdicke:	1 cm	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	wert
Ca-Salz	—	214	220	226	217	219
Sr- „	—	230	227	232	231	231
Ba- „	—	230	238	240	236	236
Li- „	259	263	255	250	258	257
Na- „	325	330	328	325	322	326
K- „	339	338	333	325	340	335
Rb- „	329	327	329	343	341	336
Cs- „	390	409	393	383	395	394
Tl- „	—	325	328	337	330	330

b) Molextinktionen von Salzen des Oxindoncarbonsäureesters in absol. Alkohol.

Konzentration:	$^1/_{250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{1250}$-norm.	$^1/_{2500}$-norm.	$^1/_{5000}$-norm.	Mittel-
Schichtdicke:	1 cm	2 cm	5 cm	10 cm	10 cm	wert
Ca-Salz	—	340	350	345	348	343
Sr- „	—	352	343	340	349	346
Ba- „	—	360	363	350	351	356
Li- „	—	424	412	417	430	421
Na- „	486	499	495	500	497	495
K- „	514	520	512	520	522	517
Rb- „	530	522	535	540	529	531
Cs „	600	612	608	620	630	612
Tl- „	518	520	522	520	524	521
Ag- „	528	526	530	532	524	528

Nach diesen Ergebnissen besitzt also jedes Oxindonsalz in alkoholischer Lösung eine spezifische, nur von der Natur des Kations abhängige, aber von der Verdünnung unabhängige Absorption.

Diese Unabhängigkeit der Absorption von der Konzentration, also

die Gültigkeit des kolorimetrischen Verdünnungsgesetzes ist unter den obwaltenden Bedingungen besonders auffallend und daher besonders zu diskutieren. Man hätte umgekehrt erwarten sollen, dass mit zunehmender Verdünnung (von $^1/_{100}$- bis $^1/_{5000}$-Mol.) alle Salzlösungen merklich stärker dissociieren und deshalb einem Grenzwerte der Extinktion, dem der völligen Dissociation, zustreben würden.

Deshalb wurde, um über den Dissociationsgrad dieser Salze in alkoholischer Lösung einen Anhaltspunkt zu gewinnen, von Dr. R. Voigt die Leitfähigkeit einiger extrem stehender Salze bestimmt, und zwar von Kalium-, Thallium- und den besonders gut kristallisierenden Strontiumsalzen. Der über Kalk destillierte Alkohol zeigte die spezifische Leitfähigkeit $K = 0{\cdot}362 . 10^{-6}$; dieser Wert wurde von dem der Salze abgezogen.

Molare Leitfähigkeit von Oxindonsalzen in Alkohol bei 25°.

K-Oxindoncarbonsäureester	$v = 250$[1]	$v = 500$[1]	$v = 1000$[1]	
Mol. Leitfähigkeit	10·0	12·0	13·9	
Tl-Oxindoncarbonsäureester	$v = 300$	$v = 600$	$v = 1200$	$v = 2400$
Mol. Leitfähigkeit	7·8	10·4	13·9	17·9
Sr-Oxindoncarbonsäureester	—	$v = 600$	—	—
Mol. Leitfähigkeit	—	1·0	—	—
Sr-Acetyloxindon	—	$v = 500$	$v = 1000$	—
Mol. Leitfähigkeit	—	1·1	1·5	—

Wie man sieht, sind zwar die Alkali- und Thalliumsalze in Alkohol ziemlich gute Elektrolyte, aber merkwürdigerweise die als Vertreter der Erdalkalireihe untersuchten Strontiumsalze nur minimal dissociiert, wozu noch die Eigentümlichkeit kommt, dass sich zwar das Hydrat des Strontiumoxindoncarbonsäureesters ($+ 2^1/_2 H_2O$) in Alkohol ziemlich leicht, aber das entwässerte Salz kaum löst — Erscheinungen, die später genauer verfolgt werden sollen.

Dass hiernach für die kaum leitenden Erdalkalisalze Beers Gesetz gilt, ist selbstverständlich; um so merkwürdiger ist aber seine Gültigkeit auch für die übrigen Salze, da deren Dissociationsgrad sich innerhalb des untersuchten Konzentrationsgebiets stark verändert. Dass die Extinktionsmethode nicht genau genug sein sollte, um die eigentlich zu erwartende Konvergenz der Alkali- und Thalliumsalzlösungen nach dem Grenzwerte, der Extinktion des farbigen Anions, nachzuweisen, ist kaum anzunehmen.

[1] Die warm gesättigte Lösung hatte bei 25° eine Spur festes Salz wieder abgeschieden; die Werte sind dadurch etwas zu klein — was aber für den vorliegenden Fall belanglos ist.

Die Alkoholyse, bzw. deren verschiedener Umfang bei den verschiedenen Salzen kann deren optische Verschiedenheit auch nicht bedingen, da die Extinktion der alkalistabilen Acetyloxindonsalze selbst durch grossen Alkaliüberschuss nicht verändert wird. Aus dieser Unveränderlichkeit der Absorption jedes Salzes trotz Wechsel der Konzentration und der Menge der freien Base folgt aber auch, dass die Ionen nicht nur, wie bekannt, in wässerigen, sondern auch in alkoholischen Lösungen von den undissociierten Salzen optisch nicht merklich verschieden sind. Man wird daher die zwar geringen, aber doch deutlich vorhandenen spezifischen Unterschiede in der Absorption der verschiedenen Metallsalze in alkoholischer Lösung wohl nicht anders als durch eine optisch und daher auch chemisch etwas verschiedene Wirkung der verschiedenen Metallionen auf das gemeinsame farbige Anion erklären können. Dieser merkwürdige Effekt sei zunächst genauer verfolgt. Er äussert sich in den beiden untersuchten Salzreihen quantitativ fast gleich. Bezieht man nämlich innerhalb jeder Salzreihe die Molextinktionen auf die kleinsten Werte, also auf die der Calciumsalze als Einheit, so erhält man aus den Zahlen der Tabelle 7 die folgende Serie.

Tabelle 8.

Salze	*Ca*	*Sr*	*Ba*	*Li*	*Na*	*K*	*Rb*	*Cs*	*Tl*	*Ag*
Aus Oxindon-carbonsäure-ester	1	1·01	1·04	1·23	1·44	1·51	1·55	1·78	1·52	1·54
Aus Acetyl-oxindon	1	1·05	1·08	1·17	1·49	1·52	1·53	1·80	1·51	—

Sondert man nun die den übrigen Metallen fernerstehenden Schwermetalle Thallium und Silber ab, so kann man sagen:

Die Lichtabsorption der Oxindonsalze verändert sich zwar schwach, aber doch deutlich mit dem positiven Charakter der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle.

Diese optische Veränderung ist ferner der Veränderung des chemischen Charakters dieser Kationen nahezu proportional. Denn wie die Reihe der Metalle *Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs* sich bekanntlich nach deren allgemeinen Eigenschaften durch Absonderung der zwei Triaden folgendermassen gliedert:

Ca, Sr, Ba — Li — Na — K, Rb, Cs,

so gliedert sie sich auch im allgemeinen optisch. Der optische Effekt der Kationen steigert sich nur sehr wenig vom *Ca* über *Sr* zum *Ba*, von da an aber deutlich und fast in gleichen Intervallen vom *Ba* zum

Li und vom *Li* zum *Na*, während der Zuwachs von *Na* zum *K* geringer, der vom *K* zum *Rb* minimal und nur der vom *Rb* zum *Cs* wieder relativ erheblich ist.

Thallium- und Silbersalze stehen auch hier, wie schon bei Ermittlung der Absorptionskurven gefunden wurde, etwa zwischen Kalium- und Rubidiumsalzen. Ihrer schwächer positiven Natur würde an sich auch eine schwächere Extinktion entsprechen, doch dürfte diese wieder durch die Eigenabsorption der Kationen verstärkt werden, die, wie wenigstens für die Silbersalze bekannt ist, nicht vernachlässigt werden darf.

Die Ursache der mit der Elektroaffinität der Metallionen wachsenden Absorption dieser Salze ist wohl auch hier eine chemische.

Wie bereits früher entwickelt[1]), sind die Strukturformeln der Keto-Enolsalze mit der Gruppe $-CO-CR=C.OMe-$ in ringförmige Nebenvalenzformeln: $\begin{array}{c}-C-CR=C-\\ \| \qquad\quad | \\ O\ldots Me-O\end{array}$ umzuwandeln, wonach das positive Metall mit seiner Restaffinität durch eine Nebenvalenz mit der des ungesättigten Carbonylsauerstoffatoms verbunden ist. Die roten Alkyloxindonsalze entsprechen danach der eindeutigen Formel (1), die gelben Salze aus Acetyloxindon und Oxindoncarbonsäureester aber, wie ebenfalls gezeigt worden ist[2]), nicht demselben Typus, sondern dem Typus (2), in denen das Carbonyl der Seitenkette die Nebenvalenz der Metalle fixiert; in beiden Salzen sind danach zwar sehr ähnliche, aber doch verschiedene chromophore Sechsringe vorhanden:

$$(1)\quad C_6H_4\begin{array}{l}\diagup C{=}O\cdots\\ \diagdown C{-}O\diagup\end{array}\!\!\!CR\;\;Me \qquad (2)\quad C_6H_4\begin{array}{l}\diagup CO\diagdown\\ \diagdown C{-}O{-}Me\cdots O\end{array}C-C-(CH_3, OC_2H_5)$$

Die als Nebenvalenz formell dargestellte Restaffinität der verschiedenen Metalle wird nun aber wahrscheinlich entsprechend ihrem verschieden stark positiven Charakter verschieden stark wirken, und gerade diese Verschiedenheit wird sich optisch als Verschiedenheit des molekularen Schwingungszustands, also als Verschiedenheit der Absorption äussern. Ausserdem könnte auch, da diese Verschiedenheit gerade bei den Salzen organischer, ungesättigter Anionen viel grösser ist, als bei den anorganischen gesättigten Komplexsalzen, die Restaffinität der ungesättigten, sogen. doppelt gebundenen Kohlenstoffatome von den

[1]) Lieb. Ann. **392**, 286 (1912).
[2]) Loc. cit. S. 296.

verschiedenen Metallen verschieden stark beansprucht werden, was sich freilich formell nicht so einfach darstellen lässt.

In Zusammenhang hiermit ist nun die oben für alle Salzlösungen nachgewiesene Konstanz ihrer spezifischen Extinktionen trotz Veränderung der Konzentration und der Dissociation nur so zu erklären, dass jedes der optisch (und somit auch chemisch) etwas verschiedenen Metallsalze auch ein chemisch und optisch spezifisches Anion erzeugt, das mit dem zugehörigen undissociierten Salz optisch identisch ist.

Trotz dieser Verschiedenheit ist aber hervorzuheben: Obgleich die optischen Effekte der verschiedenen Alkalimetalle in diesen ungesättigten organischen Salzen relativ weit stärker sind als die nur in konzentriertesten Lösungen nachweisbaren Effekte bei koordinativ gesättigten anorganischen Salzen, z. B. den Chromaten und Ferrocyaniden, so bleiben sie dennoch immer absolut gering; alle diese Salze scheinen nicht nur dem Auge monochrom, sondern absorbieren auch nur sehr wenig verschieden, — eben weil die chemischen Änderungen sehr gering und formell nicht einmal darzustellen sind. Dementsprechend ist auch umgekehrt der optische Effekt der verschiedenen farblosen Metallionen in Salzlösungen derselben Säure dann sehr gross, wenn die chemischen Änderungen gross sind. Dies gilt z. B. für die polychromen Violurate und verwandten Salze aus Oximidoketonen, die in indifferenten Medien ebenfalls mit wachsender Positivität der Kationen in derselben Reihenfolge, aber sehr viel stärker, optisch verschieden sind, so dass die Farben dieser Salzlösungen sich von Orange (*Li*-Salz) über Rot (*Na*-Salz) und Violett (*K*-Salz und *Rb*-Salz) bis zum Blau (*Cs*-Salz) vertiefen und wesentliche Verschiebungen, ja auch noch andere Veränderungen der Absorptionskurven aufweisen können[1]). Dieser grossen optischen Verschiedenheit entspricht eben hier eine grosse konstitutive Verschiedenheit, nämlich, wie ich nachgewiesen habe, das Vorhandensein valenzisomerer Salze in Form von Lösungsgleichgewichten:

$$(1)\quad \begin{matrix} -C{=}O\cdots Me \\ | \qquad\quad | \\ -C{=}N{-}O \end{matrix} \quad \rightleftarrows \quad \begin{matrix} -C{-}O{-}Me \\ \| \qquad\quad \vdots \\ -C{-}N{=}O \end{matrix} \quad (2)$$

die sich mit Zunahme des positiven Charakters der verschiedenen farblosen Metalle von der Seite der Oximidoketonsalze (1) immer stärker auf die Seite der stärker absorbierenden Nitrosoenolsalze (2) verschieben.

Die in der vorliegenden Arbeit, aber auch schon früher begründete Auffassung, dass jede wesentliche Änderung der Absorption auf bestimmte Änderungen der Konstitution und speziell bei Salzen und Säuren

[1]) A. Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. 43, 82 (1910).

auf eine Veränderung der farbigen Anionen oder Kationen zurückzuführen ist, veranlasst mich, auf die Arbeiten und Ansichten von Harry C. Jones[1]) über die Absorptionsspektren von Lösungen kurz einzugehen, soweit dessen Solvattheorie nicht bereits von Washburn[2]) kritisiert worden ist. Nach H. Jones „spielt bei der Lichtabsorption von Lösungen sowohl das Lösungsmittel, als auch die gelöste Substanz eine wichtige Rolle"; — es sind also in den Lösungen „Solvate" anzunehmen. Diese weitverbreitete Auffassung ist zweifellos richtig; sie ist aber durch meine Arbeiten schon vorher erweitert und in bestimmter Richtung fortentwickelt worden, worauf ich deshalb Bezug nehmen muss, weil deren Ergebnisse von Herrn Jones nicht erwähnt, bzw. berücksichtigt worden sind.

Danach gibt es nämlich, um die beiden extremsten Fälle zu charakterisieren, auf der einen Seite Salze, deren Absorption vom Lösungsmittel (Permanganate) und sogar vom Aggregatzustand (Kupfersulfat) fast unabhängig ist — auf der andern Seite aber Salze, deren Farbe und Absorption mit der Natur der Medien und sogar schon mit der Konzentration sehr stark wechselt — wie z. B. die Kupfer- und Kobalthaloide. Beide Fälle haben sich in bestimmte Beziehung zur Konstitution bringen und chemisch erklären lassen. Die optisch annähernd unveränderlichen Salze und Säuren enthalten als Chromophore konstitutiv unveränderliche und speziell im Sinne von A. Werner koordinativ gesättigte Komplexe von der Form RX_4 oder RX_6, z. B. die Anionen MnO_4, CrO_4 und $PtCl_6$, die Kationen $Cu(NH_3)_4$, $Cu(OH_2)_4$, $Co(NH_3)_6$ usw.

Die optisch variabeln Salze enthalten dagegen als Chromophore ungesättigte und daher chemisch, sowie auch optisch sehr stark variable Komplexe — wie ich mit Dr. Y. Shibata z. B. für die Kobaltsalze am Kobaltrhodanid[3]) gezeigt habe, das in seinen blauen Lösungen teils als $[Co(SCN)_4]Co$, teils als Komplex $Co\begin{matrix}(SCN)_2\\(C_2H_6O)_n\end{matrix}$ vorhanden ist, während es in den rosafarbenen wässerigen Lösungen sich erst hydratisiert und dann ionisiert; zuerst wahrscheinlich partiell zu $\left[Co\begin{matrix}(SCN)\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]^{\cdot} + SCN'$ und dann, bei steigender Verdünnung, vollständig zu $Co(OH_2)_6^{\cdot\cdot} + 2\,(SCN)'$

Wenn daher Herr H. Jones ähnliche Phänomene bei Zusatz von Säuren zu Salzen seltener Erden mit einer andern Säure beobachtet hat

[1]) Z. B. Physik. Zeitschr. 13, 649 (1912) und Zeitschr. f. physik. Chemie 80, 361 (1912).

[2]) Z. B. Jahrbuch d. Radioaktivität und Elektronik 5, 493.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 73, 409 (1912).

und dies auch sicher mit Recht als „ein Zeichen für das Vorhandensein chemischer Übergangssysteme zwischen dem Anfangs- und dem Endsystem“ ansieht[1]), so ist das durchaus richtig; nicht ganz richtig ist es aber, dass nach ihm diese Übergangssysteme in unsern gewöhnlichen chemischen Gleichungen überhaupt keine Berücksichtigung finden; denn wie das zuletzt erwähnte Beispiel des Kobaltrhodanids zeigt, haben sich durch Kombination chemischer und physikalischer Methoden doch einige Resultate der Absorptionsmethode bereits auf bestimmte chemisch formulierbare Zwischenprodukte zurückführen lassen. Hierbei ist allerdings die möglichst genaue Kenntnis des chemischen Verhaltens der betr. Salze notwendig — und deshalb sind die von Jones vorwiegend untersuchten Salze der seltenen Erden in dieser Hinsicht keine besonders günstigen Objekte, wie sich an folgendem Beispiele zeigt. Herr Jones will aus der von ihm nachgewiesenen Ungültigkeit von Beers Gesetz an Neodymchloridlösungen und durch verwandte Versuche der Frage näher treten, ob Ionen und Moleküle dieselben oder verschiedene Absorptionsspektren haben. Nach meiner Überzeugung kann diese oben von mir behandelte Frage an derartigen Versuchsobjekten jedoch kaum sicher entschieden werden; das Chlorid $NeCl_3$ wird ähnlich wie $AlCl_3$ erstens stufenweise dissociieren und so mindestens drei verschiedene Ionen bilden, worauf die von Muthmann[2]) entdeckte Tatsache hinweist, dass Zusatz von Salzsäure in demselben Sinne wie Steigerung der Konzentration wirkt; sodann wird wohl $NeCl_3$ wie $AlCl_3$ auch koordinativ ungesättigt sein und als undissociiertes Salz, aber auch in Form der eben erwähnten Ionisierungsstufen die verschiedenen Lösungsmittel durch Nebenvalenzen addieren, also in Lösung ein kompliziertes Gleichgewicht sehr verschiedener Stoffe darstellen, das sich natürlich auch mit der Konzentration verschieben wird, dessen optische Analyse allein also keine bindenden Schlüsse ergeben kann. Geeignete Versuchsobjekte sind auch hier nur Stoffe mit unveränderlichen chromophoren Ionen, wie z. B. nach obigem die Monochromate oder die Permanganate.

Herr Jones will auch — wenigstens für konzentrierte Lösungen — die Ungültigkeit von Beers Gesetz auf Veränderungen der Resonanz zurückführen; in sehr konzentrierten Lösungen liegen die vibrierenden Moleküle dichter beieinander und sollen durch gegenseitige Beeinflussung ihrer Schwingungen unvollkommene Resonanz und daher weniger intensive, also flachere, dafür aber diffuse Absorptionsbanden erzeugen, als in verdünntern Lösungen. So plausibel eine solche Vorstellung an sich

[1]) Physikal. Zeitschrift **13**, 2 (1912).
[2]) Lieb. Anm. **355**, 137.

ist, so ist doch ihr gegenüber folgendes hervorzuheben: Da derartige Phänomene mehr oder minder für alle Lösungen stark selektiv absorbierender Stoffe gelten sollten, so dürfte danach eigentlich Beers Gesetz in der Regel überhaupt nicht oder wenigstens nur in verdünntern Lösungen annähernd gelten. Tatsächlich ist aber, auch durch unsere Messungen, die Gültigkeit dieses Gesetzes für Lösungen von so zahlreichen anorganischen und organischen Stoffen und in so grossem Konzentrationsbereich nachgewiesen worden, dass man nach der Erklärung von Jones nicht verstehen kann, warum für diese chemisch und physikalisch recht heterogenen Stoffe das Resonanzprinzip keine Geltung hat. Die Sache liegt vielmehr so, dass in diesen normalen Fällen durch Konstanz der Absorption auch die chemische Konstanz in Lösung, mit Ausnahme des Dissociationsgrades, angezeigt wird — und dass alle Abweichungen hiervon bisher auf chemische Veränderungen zurückgeführt werden konnten, so z. B. bei Monochromaten in rein wässeriger Lösung auf Spuren von Dichromat, das aus dem hydrolytisch erzeugten sauren Chromat entstanden ist; oder in Kupferacetatlösungen gegenüber Kupfersulfatlösungen auf Vorhandensein von Kupferacetation $Cu(OCOCH_3)^{\cdot}$ oder richtiger dessen Aquoform $\left[Cu \begin{matrix} OCOCH_3 \\ (OH_2)_3 \end{matrix}\right]^{\cdot}$ usw. So könnte auch die von H. Jones nachgewiesene, von den andern Neodymsalzlösungen abweichende (stärkere) Absorption der Neodymacetatlösungen wohl eher chemisch darauf zurückzuführen sein, dass auch Neodymacetat mit Wasser ähnlich wie Kupferacetat, primär Acetatoionen bildet, aus denen der Essigsäurerest erst bei grösserer Verdünnung völlig abdissociiert.

Nun will H. Jones sein Resonanzprinzip und die dadurch erklärte Ungültigkeit von Beers Gesetz allerdings vor allem auf konzentrierte Lösungen beziehen. Allein die aus diesem Prinzip von ihm gefolgerte und an Neodymchloridlösungen auch nachgewiesene „geringere Durchlässigkeit der konzentriertesten Lösungen“ sollte danach ebenfalls allgemein gelten, gilt aber tatsächlich nicht allgemein; so z. B. nicht für Kobaltchlorür, das in konzentrierter wässeriger Lösung blau, aber in verdünnter Lösung rosafarben ist, also mit Zunahme der Verdünnung durchlässiger wird. Diese optische Veränderlichkeit mit der Konzentration wird in Kobaltchlorürlösungen zweifellos durch ähnliche chemische Veränderungen mit Hilfe des Lösungsmittels hervorgerufen, wie dies für Kobaltrhodanürlösungen von Shibata und mir nachgewiesen worden ist: in den genügend verdünnten Lösungen sind als Chromophore nur die rosafarbenen Aquoionen $Co(OH_2)_6$ vorhanden, denen

sich bei Zunahme der Konzentration noch andere, wasserärmere und wohl auch noch chlorhaltige Kobaltkomplexe, z. B. $\left[Co\begin{matrix}Cl\\(OH_2)_5\end{matrix}\right]$ von stärkerer Absorption zugesellen werden. Ähnliche chemische Veränderungen, nur mit entgegengesetztem, optischem Effekt, sind danach aber auch in Neodymchloridlösungen mindestens sehr wahrscheinlich, und so wird die Ursache der optischen Veränderungen auch hier viel eher in chemischen Veränderungen des gelösten Salzes, als in Veränderungen der Resonanz zu suchen sein.

Aber auch für die der Resonanztheorie ähnliche physikalische Theorie Balys, wonach die zwischen den Atomen der gelösten Stoffe wirkenden „Kraftfelder" unter dem Einflusse der Lösungsmittel geschwächt werden und durch diese Veränderung des Schwingungszustandes gewisse optische Effekte, namentlich Abweichungen von Beers Gesetz hervorbringen, gilt ähnliches.

Nachdem von mir die angeblich beim Natriumacetessigester in Lösung vorhandene „Isorrhopesis" — Zunahme der Selektivabsorption bei Zunahme des Alkaligehalts — auf Hydrolyse und speziell auf Vorhandensein von hierdurch regeneriertem Ketoacetessigester zurückgeführt, also rein chemisch erklärt worden ist, glaubt neuerdings Herr Baly, seine Theorie von der Lockerung des Kraftfeldes dadurch bestätigt zu haben, dass nach seinen Absorptionsmessungen das Gesetz von Beer sowohl für sehr konzentrische alkoholische als auch für sehr verdünnte wässerige Lösungen von Acetessigester nicht gültig sei[1]).

Hierzu darf folgendes bemerkt werden:

In sehr konzentrierten Acetessigesterlösungen ist die Ungültigkeit von Beers Gesetz bereits von Kurt H. Meyer[2]) aufgefunden, aber durch eine Verschiebung des Keto-Enolgleichgewichts in den unter solchen Bedingungen nicht als chemisch konstant anzusehenden Lösungsmitteln erwiesen, also wieder auf eine chemische Ursache zurückgeführt werden. Daher sind auch die von Baly durch die Absorptionsmethode nachgewiesenen analogen Erscheinungen in konzentrierten Lösungen von Acetessigester mit Sicherheit, und die entsprechenden Beobachtungen in sehr konzentrierten wässerigen Pyridinlösungen wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit ebenfalls chemisch zu erklären, im letztern Falle also durch noch nicht vollständige Hydratation der Base.

Ferner habe ich in verdünnten Acetessigesterlösungen, namentlich in Hexan, dieselbe Unstimmigkeit ebenfalls bereits vorher be-

[1]) Chem. Soc. **101**, 91 (1913).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 2718 (1911).

obachtet[1]) inzwischen aber, wie bereits in Liebigs Annalen[2]) gezeigt worden ist, gefunden, dass diese Differenz faktisch nicht vorhanden ist, sondern nur durch Spuren von Verunreinigungen hervorgebracht worden war. So dürfte aber auch die analoge Beobachtung Balys an wässerigen Acetessigesterlösungen wohl auf dieselbe Ursache zurückzuführen sein, — wenigstens so lange, als die völlige Reinheit beider Komponenten nicht erwiesen worden ist.

Hiernach ist überhaupt der besonders leicht veränderliche und nur durch wiederholte Vakuumdestillation annähernd rein zu erhaltende Acetessigester als Versuchsobjekt besonders wenig geeignet — und es darf deshalb auch darauf hingewiesen werden, dass für gut definierte und chemisch unveränderliche Stoffe die Gültigkeit von Beers Gesetz auch in sehr verdünnten Lösungen sehr oft, so zuletzt von H. Glover und mir[3]) für Azobenzolderivate und andere farbige Stoffe exakt nachgewiesen worden ist.

Jedenfalls können Balys Messungen an Acetessigesterlösungen nicht im Sinne seiner Auffassung als Beweise für die Richtigkeit seiner Kraftfeldertheorie angesehen werden.

Zusammenfassung.

1. Während bestätigt wurde, dass die Ionen farbiger Elektrolyte mit den undissociierten Stoffen entweder vollkommen oder doch nahezu identisch sind, üben die verschiedenen Lösungsmittel häufig einen optischen Einfluss auf die farbigen Ionen aus, und zwar um so deutlicher, je weniger gesättigt beide Komponenten sind — was durch Bildung von Solvaten zu erklären ist.

2. Nur in sehr konzentrierten und besonders in stark alkalischen Lösungen von Monochromaten und vielleicht von Ferrocyaniden sind zwar nicht durch die Absorptionsmethode, wohl aber durch die genauere Extinktionsmethode geringe Abweichungen von Beers Gesetz nachzuweisen, welche wahrscheinlich eher mit unvollständiger Hydratation als mit Dissoziationsphänomenen zusammenhängen.

3. Die analogen Beobachtungen von H. Jones an andern konzentrierten Salzlösungen und die von Baly an Pyridinlösungen sind wahrscheinlich auch nicht physikalisch durch die Resonanz-, bzw. Schwingungshypothesen dieser Autoren, sondern chemisch durch Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 3049 (1910) und **44**, 1772 (1911).
[2]) Lieb. Ann. **398**, 379 (1913).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 4153 (1906).

schiebung der Gleichgewichte verschiedener komplexer Ionen oder Hydrate zu erklären. Dafür spricht auch folgendes Ergebnis:

4. Alle sonstigen Abweichungen vom kolorimetrischen Verdünnungsgesetz sind entweder auf Versuchsfehler oder auf chemische Veränderung der Stoffe durch die Lösungsmittel zurückgeführt und durch chemische Beseitigung dieser Ursachen beseitigt worden.

5. Die Absorption anorganischer, koordinativ gesättigter und konstitutiv unveränderlicher farbiger Anionen wird durch die Kationen der verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetalle so wenig verändert, dass sich nur mit der Extinktionsmethode, nicht aber mit der Absorptionsmethode in äusserst konzentrierten Lösungen ein sehr geringer optischer Effekt, proportional der positiven Natur der Metallionen feststellen liess.

6. Die Absorption ungesättigter farbiger organischer Anionen von unveränderlicher Struktur wird durch die verschiedenen Alkali- und Erdalkalimetallionen aber nur in nicht wässerigen Lösungen auch bei grosser Verdünnung stärker verändert; wohl dadurch, dass sich diese verschiedenen Metalle mittels Nebenvalenzen von wechselnder Stärke mit den Restaffinitäten der ungesättigten Atome der Anionen verbinden.

7. Die Absorption dieser organischen farbigen Alkali- und Erdalkalisalze nimmt mit Zunahme der positiven Natur der Kationen zu, also entsprechend der Spannungsreihe *Ca—Sr—Ba—Li—Na—K—Rb—Cs*. Diese optischen Effekte sind aber auch hier relativ gering, namentlich im Vergleich zu den starken optischen Veränderungen, welche dieselben Metalle in den Lösungen von polychromen Salzen durch strukturelle Veränderung der isomerisierbaren Anionen hervorbringen.

8. Als allgemeines Resultat hat sich ergeben, dass die Veränderungen der Lichtabsorption farbiger Stoffe den Veränderungen ihrer Konstitution — mit Ausschluss der hiervon nicht merklich berührten Ionisation — weitgehend entsprechen, dass also die Absorption umso mehr verändert wird, je mehr sich die Konstitution verändert.

Über eine Prüfung der Dolezalekschen Gaslöslichkeitstheorie an Radiumemanation.

Von
Richard Swinne.

(Eingegangen am 18. 6. 13.)

Nach Dolezalek[1]) lässt sich die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten (theoretisch) als Spezialfall seiner Theorie der binären Gemische und konzentrierten Lösungen[2]) behandeln. Es ist nämlich der Partialdruck p der Monomole des Gases gleich dem Produkt des Molbruches q der gelösten Monomole des Gases in eine allein von der Temperatur abhängige Konstante P, die für alle Lösungsmittel denselben Wert hat. Falls der Ostwaldsche Gaslöslichkeitskoeffizient mit l bezeichnet wird, so gilt nach Dolezalek:

$$l = \frac{q}{(1-q)} \frac{1000\,d}{n\,M}, \tag{1}$$

wobei d die Dichte, M das Molargewicht des flüssigen Lösungsmittels bedeuten und n — die Anzahl der Grammole Gas in 1 Liter Gasraum. Nun ist:

$$q = \frac{p}{P} \quad \text{und:} \quad n = \frac{p}{0{\cdot}0821\,T}$$

(unter Voraussetzung der Gültigkeit der idealen Gesetze für den betreffenden Gasraum), falls p in Atmosphären angegeben wird. Hieraus folgt:

$$l = \frac{82{\cdot}1\,.\,T\,.\,d}{(P-p)\,.\,M}. \tag{2}$$

Während Dolezalek in paar ausgewählten Beispielen der Löslichkeit von CO_2 eine angenäherte Übereinstimmung zwischen Theorie und Messungen finden konnte[1]), zeigte Stern[3]), in wie weiten Grenzen für dieses Gas der nach Dolezalek sich konstant ergebende (bei konst. Temperatur) Ausdruck $\frac{1000\,d}{Ml}$ für 25 verschiedene, von Just untersuchte Flüssigkeiten schwankt: meistens liegt dieser Quotient zwischen 3 und 5,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 204—212 (1910).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 727 (1908); **71**, 191 (1910).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 474—476 (1912).

die äussersten Werte sind 18·6 (Schwefelkohlenstoff) und 1·54 (Isobutylacetat). Nun können bei den gewöhnlichen gelösten Gasen Association, bzw. Anlagerung an das Lösungsmittel zur Deutung herangezogen werden, so dass diese von Stern berechneten Werte für den obigen Quotienten noch nicht genügend gegen die Dolezaleksche Theorie entscheiden. Denn allein an solchen Gasen gefundene Werte kommen für die eigentliche Prüfung dieser Theorie in Betracht, wo diese beiden Möglichkeiten ausgeschlossen erscheinen: dies ist der Fall bei den Edelgasen, als nullwertigen Elementen[1]). Während Antropoff[2]) Löslichkeitsbestimmungen von Xenon (krit. Temperatur gleich 14°) zur Benutzung des Associationsgrades von Flüssigkeiten benutzen will, erscheint dem Verfasser die Benutzung der bereits vorhandenen Werte für die Löslichkeit der radioaktiven Edelgase, der Emanationen, noch geeigneter[3]).

Von den Emanationen konnten bereits bei äusserst kleinen Konzentrationen Löslichkeitsbestimmungen in verschiedenen Flüssigkeiten ausgeführt werden, so dass eine Änderung des Molekularzustandes des Lösungsmittels gegenüber seinem reinen flüssigen Zustande, wie solche Änderungen bei grössern Konzentrationen des gelösten Gases zu erwarten sind, ausgeschlossen erscheint. Auch liegt die kritische Temperatur bei Radiumemanation (104° nach Gray und Ramsay[4])) genügend hoch, so dass keineswegs irgendwelche fiktive Dampfdrucke (vgl. unten) zur Deutung der Konstanten P in der Dolezalekschen Formel herangezogen werden müssen. Da von Gray und Ramsay auch die Dampfdrucktemperaturfunktion für Radiumemanation angenähert bestimmt ist[5]), so kann auch eine quantitative Prüfung der Dolezalekschen Theorie durchgeführt werden. Es ist nämlich im Sinne dieser Theorie die Konstante P gleichzusetzen dem Dampfdruck P_0 der reinen verflüssigten Monomole des Gases oder vielmehr dem im Sinne der van der Waalsschen Gleichung korrigierten Druck:

---

[1]) Die bisher für Argon im flüssigen Zustande (wenn auch in geringem Masse) angenommene Association auf Grund der im Sinne der Ramsay-Shieldsschen Theorie zu kleinen Werte des Temperaturkoeffizienten der molaren Oberflächenenergie ist nach P. Walden u. R. Swinne [Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 305 (1913)] irrtümlich.

[2]) Chem.-Ztg. 1910, Nr. 69.

[3]) Angaben über die Löslichkeit der gewöhnlichen Edelgase sind allein in bezug auf Wasser vorhanden (vgl. A. von Antropoff, Proc. Roy. Soc. 83A, 474—482 [1910]).

[4]) Journ. Chem. Soc. London 95, 1073 (1909).

[5]) G. Rudorf, Z. f. Elektrochem. 15, 748 (1909).

$$\left(P_0 + \frac{a}{v^2}\right).$$

Die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes bei den Lösungen von Radiumemanation in Flüssigkeiten ist zuerst von Traubenberg[1]) festgestellt worden, genauer untersucht und bestätigt von Boyle[2]). Über die Löslichkeit von Radiumemanation in verschiedenen Flüssigkeiten ist namentlich von Frl. Ramstedt[3]) eine umfassendere Untersuchung ausgeführt worden; hierbei ist die Löslichkeit nicht unter einem und demselben Partialdruck von Radiumemanation bestimmt worden, sondern es ist mit einem und demselben Volumen dieses Gases gearbeitet worden, das zwischen der flüssigen und dampfförmigen Phase verteilt wurde. Aus den bei Frl. Ramstedt vorhandenen Angaben lässt sich der Partialdruck p mit Hilfe folgender Gleichung berechnen:

$$p = \frac{v}{\varphi(l+1)},$$

falls v das zur Messung benutzte Volumen Radiumemanation und φ das Volumen der Gasphase in der angewandten Versuchsordnung bedeuten. Da sich v zu $1{\cdot}3 \, . \, 10^{-6}$ ccm (unter Normalbedingungen) und φ zu 24 ccm ergeben, so liegt p zwischen

$$3{\cdot}6 \, . \, 10^{-8} \text{ Atm. bei } l = 0{\cdot}5$$

und

$$1{\cdot}6 \, . \, 10^{-9} \text{ Atm. bei } l = 29.$$

Da der Wert des Binnendrucks $\frac{a}{v^2}$ bei einem so verdünnten Gase neben dem hohen Werte für den Dampfdruck P_0 verschwindet, so kann an Stelle von P P_0 gesetzt werden. Nun ergibt sich P_0 mit Hilfe der Rudorfschen Daten für die van der Waalssche Dampfdrucktemperaturfunktion bei 0° zu 8·8 Atm. und bei 18° zu 13·5 Atm. Es kann also auch p in der Gleichung (2) neben P_0 vernachlässigt werden, so dass der Quotient:

$$\frac{Ml}{d} = 82{\cdot}1 \frac{T}{P_0}$$

vom Lösungsmittel unabhängig und allein von der Temperatur abhängig sein müsste. Unter Einsetzung der entsprechenden Werte erhält man für diesen Quotienten 2500 für $T = 273°$ und 1770 für $T = 291°$. Nach den oben angeführten Gründen müssten diese Werte (im Sinne der Dolezalekschen Theorie) die höchst möglichen darstellen; Ab-

---

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 130 (1904).

[2]) Phil. Mag. 22, 840 (1911).

[3]) Le Radium 8, 253—256 (1911).

weichungen wären allein nach unten zu erwarten und auf Association des Lösungsmittels zurückzuführen. Bei Berücksichtigung der Fehlergrenze der Dampfdrucktemperaturfunktion von Radiumemanation würden die oben berechneten Werte des Quotienten allein als angenähert zu betrachten sein.

Von den von Frl. Ramstedt angegebenen Werten sind in der Tabelle allein die auf 0 und 18° bezüglichen herangezogen. Man sieht, dass die höchsten Werte des Quotienten $\frac{Ml}{d}$, bei Hexan nämlich, in der Nähe der auf Grund der Formel (2) berechneten liegen. Je mehr man von den normalen Flüssigkeiten, wie Hexan, zu weniger normalen mehr und mehr associierten übergeht, desto kleiner wird im allgemeinen auch der zur Betrachtung herangezogene Quotient. Wollte man nun für das zweifellos stark associierte Wasser, welches den kleinsten Wert des Quotienten aufweist, aus der Gleichung (2) den Associationsfaktor berechnen, so erhielte man einen den gewöhnlich angenommenen um das (50 bis) 100fache überschreitenden Wert, nämlich 270, bzw. 280. (Auch die Stellung von Anilin zwischen Äthylalkohol und Glycerin ist auffallend.)

Tabelle.

Lösungsmittel	M	l (bei 0°)	d (bei 0°)	$\frac{Ml}{d}$ (bei 0°)	l (bei 18°)	d (bei 18°)	$\frac{Ml}{d}$ (bei 18°)
1. Hexan	86·1	23·4	0·6769	2977	16·56	0·6612	2157
2. Cyclohexan	84·1	—	—	—	18·04	0·7306	2077
3. Äthyläther	74·1	20·9	0·7362	2103	15·08	0·7158	1560
4. Schwefelkohlenstoff	76·0	33·4	1·2921	1964	23·14	1·2640	1391
5. Toluol	92·1	18·4	0·8842	1961	13·24	0·8666	1407
6. Chloroform	119·4	20·5	1·5264	1604	15·08	1·4907	1207
7. Benzol	78·1	—	—	—	12·82	0·8811	1137
8. Äthylacetat	88·1	9·41	0·9244	896·9	7·35	0·9029	717·2
9. Aceton	58·1	7·99	0·8186	567·0	6·30	0·7972	458·8
10. Äthylalkohol	46·1	8·28	0·8065	473·3	6·17	0·7911	359·6
11. Anilin	93·1	4·43	1·0379	398·3	3·80	1·0210	346·5
12. Glycerin	92·1	—	—	—	0·21	1·262	12·17
13. Wasser	18·0	0·52	0·9999	9·37	0·285	0·9986	6·47

Die Dichteangaben kommen für:

13. von Thiesen, Scheel u. Dieselhorst, Wiss. Abh. d. Phys. Techn. R.-A. **3**, 68 (1900).
1., 3., 7., 8., 10. von Young, Proc. Roy. Soc. Dublin **12**, 374 (1910).
4., 6., 9., 11. von Thorpe, J. Chem. Soc. London **37**, 144, 327 (1880).
2. von Kishner, J. Russ. Phys. Chem. Ges. **23**, 20 (1891); **24**, 450 (1892).
6. von Naccari u. Pagliani, Jahresbericht 1882, 63.
12. von Strohmer, Monatshefte f. Chem. **5**, 61 (1884).

Die absolute Bestimmung der Absorptionkoeffizienten für die schnell zerfallenden Emanationen von Thorium und Aktinium ist schwer durchzuführen. Die vorliegenden Messungen zeigen immerhin, dass die Reihenfolge der Lösungsmittel in bezug auf die Höhe der Absorption für alle 3 Emanationen die gleiche ist[1]). Nach Gleichung (2) hätten die Absorptionskoeffizienten für alle Lösungsmittel in konstantem Verhältnis zu stehen, und zwar müssten sich die Löslichkeiten l der einzelnen Emanationen umgekehrt, wie die Dampfdrucke P_0 der reinen verflüssigten Emanationen (bei gegebener Temperatur) verhalten. Da nun eine Zunahme der Löslichkeit beim Übergang von der Emanation von Radium zu der von Thorium und weiter zu der von Aktinium stattzufinden scheint, so hätte man dementsprechend nach Dolezalek eine Dampfdruckverminderung in derselben Richtung zu erwarten. Nun nimmt jedoch in der Reihe der Edelgase der Dampfdruck (bei bestimmter Temperatur) mit fallendem Atomgewicht zu, so dass sich die 3 Emanationen, die, zusammen betrachtet, dieser Regel folgen, einzeln gerade umgekehrt zu verhalten hätten.

Die Frage, ob Elemente einer „Plejade" (d. h. mit chemisch übereinstimmenden Eigenschaften und mit um wenige Einheiten verschiedenen Atomgewichten), die eine Stelle im periodischen System einnehmen, in solchen physikalischen Eigenschaften, wie Löslichkeit und Dampfdruck, greifbar verschiedene Werte zeigen und dementsprechend physikalisch trennbar sind, ist zweifellos von weitgehender Bedeutung.

Zusammenfassung.

Die Dolezaleksche Gaslöslichkeitstheorie kann (soweit Radiumemanation in Betracht kommt) für normale Flüssigkeiten als angenähert gültig betrachtet werden; quantitativ zeigt diese Theorie bei stark associierten Flüssigkeiten einen weitgehenden Mangel an Übereinstimmung mit den üblichen Molargewichtsbestimmungen reiner Flüssigkeiten.

[1]) A. Klaus, Physik. Zeitschr. 6, 820 (1905); R. W. Boyle, Bull. of Macdonald Phys. Building Nr. 1 (1910); Le Radium 7, 200—204 (1910); G. von Hevesy, Physik. Zeitschr. 12, 1214 (1911).

Heidelberg, 16. Juni 1913.

Über das Wesen des Vorgangs, welcher bei der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln stattfindet.

Von

G. v. Georgievics.

(Eingegangen am 21. 6. 13.)

van't Hoff[1]) und Nernst[2]) haben auf theoretischem Wege gezeigt, dass das Henrysche Gesetz nur dann gültig sein kann, wenn das Molekulargewicht des zur Verteilung gebrachten Stoffes bei dem Übergang von einer Phase zur andern konstant bleibt; wenn dies nicht der Fall ist, dann müssen Potenzen angewendet werden, und man gelangt zu einer Formel, welche mit der schon früher von Boedecker für Adsorptionen angewendeten Formel identisch ist.

Diese Erweiterung des Henryschen Gesetzes, welche Jakowkin[3]) das potenzierte Henrysche Gesetz nennt, ist von Nernst (loc. cit). auch experimentell für die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln bestätigt worden.

Als dann später von anderer Seite[4]) gefunden worden war, dass beim substantiven Färben eine Verteilung des Farbstoffs zwischen Farbbad und Faser gemäss der Boedeckerschen Verteilungsformel stattfindet, erschien es möglich, dass das obige Lösungsgesetz auch auf diese Vorgänge anwendbar sein könnte. O. N. Witt[5]) hatte ja auch schon früher die Ansicht vertreten, dass Färbungen starre Lösungen des Farbstoffs in der Faser wären. Nun war das x der Boedeckerschen Formel: $\frac{\sqrt[x]{C_{\text{Flotte}}}}{C_{\text{Faser}}} = K$ bei den zuerst untersuchten Färbevorgängen stets >1, und man hätte daraus zu folgern gehabt, dass bei dem Übergang des

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 5, 322 (1890).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 110 (1891).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 18, 585 (1895).
[4]) Georgievics, Monatsh. f. Chemie 1894, 705; 1895, 245.
[5]) Dr. Lehnes Färberzeitung 1890/91, I.

Farbstoffs aus dem Farbbad in die Faser ein Zerfall desselben in einfachere Moleküle stattfindet[1]).

Bald darauf wurde jedoch von J. Walker und J. Appleyard[2]) gefunden, dass bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Seide ein $x = 2{\cdot}7$ angewendet werden muss, um einen konstanten Ausdruck der Verteilungsformel zu erhalten — ein Resultat, das nicht mehr im Sinne des erwähnten Gesetzes gedeutet werden konnte, da Pikrinsäure in Wasser monomolekular gelöst ist, und ein weiterer Zerfall derselben in einfachere Moleküle daher nicht möglich ist. Zu dem gleichen Ergebnis führen auch die Resultate früherer Verteilungsversuche, bei welchen an Stelle einer Faser andere starre Körper, wie Kohle oder Stärke, angewendet worden waren. So würde die Anwendung der Theorie der starren Lösungen, bzw. des potenzierten Henryschen Gesetzes auf den Fall Kohle—Kohlendioxyd[3]) ergeben, dass Kohlendioxyd in der Kohle ein kleineres Molekulargewicht als im Gaszustand besitzt, und bei der von F. W. Küster[4]) eingehend studierten Verteilung von Jod zwischen Stärke und wässeriger Jodkaliumlösung müsste angenommen werden, dass in der jodreichern Stärke das Molekulargewicht des Jods zehnmal kleiner wäre als in der wässerigen Jodkaliumlösung. Es führt dies also zu unmöglichen Molekelwerten, und man war daher genötigt, den Vorgang, welcher bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen stattfindet, von welchen die eine starr ist, als verschieden von jenem aufzufassen, bei welchem zwei Flüssigkeiten als Verteilungsmittel angewendet werden; der erstere war schon früher Adsorption genannt worden, der zweite galt als eine reine Lösungserscheinung.

Diese beiden Vorgänge zeigen aber doch eine so auffallende Ähnlichkeit, dass man an eine prinzipielle Verschiedenheit derselben nur schwer glauben kann. Wenn auch die Gründe, die zu einer Scheidung derselben geführt haben, sehr überzeugend sind; wenn man also auch zugeben muss, dass die dem potenzierten Henryschen Gesetze gegebene Auslegung auf Verteilungen bei fester Phasengrenze nicht anwendbar ist, so bleibt noch immer eine zweite Möglichkeit, dass nämlich das genannte Lösungsgesetz in seiner gegenwärtigen Form auch für die Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten nicht allgemein gültig sein könnte. Die über diesen Gegenstand vorhandene um-

---

[1]) Monatsh. f. Chemie 1894, 713.

[2]) Journ. chem. Soc. 1896, 1334.

[3]) Chappuis, Ann. d. Phys. [4] 12, 161; siehe auch Bodländer, Neues Jahrb. f. Min., Geol. und Paläontol. XII, Beilageband 1899, 84.

[4]) Lieb. Ann. 283, 360 (1894).

fangreiche Literatur[1]), welche wir namentlich Nernst und seinen Schülern zu verdanken haben, zeigt auch tatsächlich neben solchen Fällen, die der Theorie der starren Lösungen entsprechen, auffallende Ausnahmen, welche sich den hier zur Anwendung gebrachten theoretischen Voraussetzungen nicht fügen wollen.

Die Art, wie man solche Fälle zu behandeln pflegt, möge aus folgendem Beispiel ersehen werden: Wenn sich ein Stoff A zwischen Benzol und Wasser gleichmässig, im Sinne des Henryschen Gesetzes verteilt, dann gilt die Formel $\frac{C_b}{C_w} = K$, wobei C_b seine Konzentration in Benzol, C_w die Konzentration im Wasser nach der Verteilung, und K eine Konstante bedeutet. Wenn aber die Verteilung der Formel $\frac{C_w^2}{C_b} = K$ entspricht, dann wird angenommen, dass A in Benzol mit doppeltem, in Wasser mit einfachem Molekulargewicht gelöst ist, und es wird diese Folgerung durch kryoskopische Bestimmungen des Molekulargewichts von A in den angewendeten Lösungsmitteln gestützt.

Nun ist aber, wie besonders Auwers[2]) hervorgehoben hat, bisher keineswegs bewiesen, dass die, namentlich bei Verbindungen von sauerem Charakter beobachteten kryoskopischen Anomalien wirklich auf einer Zusammenlagerung von mehrern Einzelmolekülen zu kompliziertern beruht; auch führt mitunter die kryoskopische Methode der Molekulargewichtsbestimmung, speziell bei Anwendung von Benzol als Lösungsmittel, zu unerklärlichen Resultaten[3]). Die oben angeführte Schlussfolgerung stützt sich somit auf eine hypothetische Voraussetzung, deren Richtigkeit von Fall zu Fall durch das Experiment bestätigt werden musste. Das ist nun wirklich in einigen Fällen möglich gewesen; in andern Fällen musste aber noch eine zweite Annahme gemacht werden, um die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu ermöglichen. Wenn nämlich der zur Verteilung gebrachte Stoff A in Wasser merklich elektrolytisch dissociiert ist, dann wurde auch dieser Umstand berücksichtigt, und zwar in der Weise, dass man nur den nicht dissociierten Anteil von A in Rechnung brachte, wobei man demnach die

[1]) Eine sehr dankenswerte Zusammenstellung derselben findet man in der Schrift von Prof. Dr. W. Herz: „Der Verteilungssatz", Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1909.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **21**, 376 (1896); **30**, 301 (1899).

[3]) Ad. Grün: „Über die Konsistenz- und Schmelzpunktsanomalien bei Fetten". Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3691 (1912). Es hatte auch schon Beckmann betont, dass hier Benzol nur mit besonderer Vorsicht anzuwenden ist. Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 742 (1888).

Annahme machte, dass in der wässerigen Schicht, in welcher die elektrolytische Dissociation stattfindet, nur jener Bruchteil der vorhandenen Menge von *A* in Betracht komme, welcher aus nicht dissociierten Molekülen besteht.

Dass aber diese Annahme nicht immer ausreicht, ergibt sich aus einer sehr interessanten Arbeit, die A. Hantzsch und F. Sebald[1]) über den Zustand wässeriger Ammoniak- und Aminlösungen ausgeführt haben. Es zeigte sich, dass beim Schütteln von wässeriger Ammoniaklösung mit Chloroform unter Zusatz wechselnder Mengen von Chlorammonium in allen Fällen gleich viel Ammoniak in das Chloroform übergeht, gerade so, als ob Chlorammonium gar nicht vorhanden gewesen wäre! Es hätte doch bei Gegenwart des letztern infolge Zurückdrängung der Dissociation mehr Ammoniak gelöst werden sollen. Ebenso ergab sich bei der Verteilung von Piperidin zwischen Wasser und Benzol, dass eine Vermehrung der Piperidiniumionen (durch Zusatz von Piperidiniumchlorid) keinen Einfluss auf die Verteilung dieser Base hatte. Dies scheint dafür zu sprechen, dass die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten durch seine Gesamtmenge und nicht durch einen Bruchteil derselben bedingt wird. Die Annahme, dass hierbei nur der nicht dissociierte Teil in der wässerigen Schicht in Rechnung zu bringen ist, wird auch bei Betrachtung der folgenden Fälle zweifelhaft.

F. Jüttner[2]) hatte konstatiert, dass der bei der Verteilung von Salpetersäure zwischen Wasser und Äther resultierende inkonstante Teilungskoeffizient auch bei Berücksichtigung der elektrolytischen Dissociation der Salpetersäure in Wasser nach derselben Richtung inkonstant bleibt, und dass auch die Annahme einer teilweisen Association der Säuremolekel im Äther zu keiner Konstanz führt. In manchen Fällen hat man schliesslich auch auf einen für möglich gehaltenen Zerfall von Doppelmolekeln in der Kohlenwasserstoffphase Rücksicht genommen. Bei der Verteilung von Pikrinsäure zwischen Wasser und Toluol[3]) führte aber auch dieses Hilfsmittel zu keiner Konstanz des Verteilungskoeffizienten.

Die bisherige Interpretation des Vorgangs, welcher bei der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, ist demnach nicht durchwegs befriedigend, und sie reicht noch weniger aus, wenn man die Rolle, welche die Temperatur hierbei spielt, in Betracht zieht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 258 (1899).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 74 (1901).
[3]) W. Herz u. H. Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1142 (1905).

Wie nämlich Hantzsch und A. Vagt[1]) konstatiert haben, tritt bei Erhöhung der Temperatur in manchen Fällen eine Änderung des Teilungskoeffizienten ein, die weder durch die Annahme von Doppelmolekelbildung oder eines Molekelzerfalls des zur Verteilung gebrachten Stoffs, noch durch eine Verschiebung des Dissociationsgrads in der wässerigen Lösung erklärt werden kann. Nach Hantzsch kann es sich in diesen Fällen nur um eine chemische Beeinflussung des verteilten Stoffs durch eines der beiden Lösungsmittel handeln; bei der Verwendung von Wasser wäre demnach die Bildung von Hydraten anzunehmen.

Zu einer direkten Untersuchung der Frage, ob die Art der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten wirklich von der Molekulargrösse desselben in diesen bedingt wird, schien die folgende Überlegung geeignet zu sein: Eine anormale Verteilung kennzeichnet sich dadurch, dass das x der Verteilungsformel grösser als 1 wird, und es müsste sich, wenn die erwähnte Abhängigkeit dieser Erscheinung von einer Association des verteilten Stoffs in einer der beiden flüssigen Phasen wirklich besteht, auch der Betrag dieser Association oder das Verhältnis des einfachen Molekulargewichts zu dem kryoskopisch ermittelten, das der Kürze halber mit K. A. (kryosk. Anomalie) bezeichnet werden soll, in gleicher Weise ändern. Mit andern Worten: Es müssten die x- und die K. A.-Werte bei zunehmender Konzentration wachsen, und zwar in gleichem Masse.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Frage mussten daher mehrere Stoffe, und zwar solche, die sich chemisch möglichst nahe stehen, gewählt werden, und da bereits früher die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol untersucht worden ist, so war es naheliegend, diese Untersuchung auf Buttersäure und Ameisensäure auszudehnen.

Bezüglich der Ausführung der nachstehend mitgeteilten Verteilungsversuche sei folgendes bemerkt:

Sämtliche Versuche sind in einem kleinen Scheidetrichter bei einer Temperatur von 13—15° durchgeführt worden. Die quantitativen Bestimmungen der Säure nach dem Versuch[2]) lassen sich in der wässerigen Schicht genauer als in der Benzolschicht durchführen. Wenn aber der grösste Teil der Säure ins Wasser geht, dann ist — namentlich bei höhern Konzentrationen — die Bestimmung des geringen Teils derselben, der sich im Benzol befindet, massgebender. In solchen Fällen ist es auch schwer, bei mehrmaliger Wiederholung desselben Versuchs gut

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 705 (1901).

[2]) Titriert mit $^1/_{10}$-norm. Lauge und Phenolphtaleïn.

übereinstimmende Werte für den Verteilungskoeffizienten zu erhalten, und es ist daher eine in diesem Falle etwa stattfindende normale Verteilung leichter zu erkennen, wenn man den Säuregehalt der zwei Flüssigkeitsschichten in Prozenten in bezug auf die Gesamtmenge der angewendeten Säure ausdrückt[1]). Da weiter beim Vermischen von Wasser mit den genannten Säuren Volumänderungen eintreten, so ist bei Berechnung der Titrationsresultate[2]) auch auf diesen Umstand Rücksicht zu nehmen. Diese Volumänderungen müssen direkt bestimmt werden, da sie sich nicht berechnen lassen[3]).

Die erhaltenen Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt (vgl. Tabelle 1—3).

Tabelle 1.

Verteilung von Buttersäure zwischen Wasser und Benzol[4]).

150 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Buttersäure: Angewendet	nach dem Versuch in Wasser		nach dem Versuch in Benzol[5])		x-Werte	Mittel der x-Werte
		in g	in %	in g	in %		
1	2·0044	0·2401	11·98	1·7643	—	$x_{1\|2} = 1·896$	
2	2·9968	0·3003	10·03	2·6965	—	$x_{2\|3} = 1·799$	
3	3·5028	0·3288	9·39	3·174	—	$x_{3\|4} = 1·88$	$x = 1·82$
4	4·0088	0·3544	8·85	3·6544	—	$x_{4\|5} = 1·696$	
5	4·5342	0·3821	8·4	4·1521	—		

Die Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol entspricht demnach dem einfachen Henryschen Gesetz. Da die Benzolkonzentrationen bei diesen Versuchen sehr klein sind, so können die von Hentschel[6]) ermittelten kryoskopischen Daten nicht verwendet werden; es wurde daher eine kryoskopische Bestimmung bei einer Lösung von Ameisensäure in Benzol ausgeführt, welche dem Versuch Nr. 8 der Tabelle 3 entsprach.

[1]) Dass diese Art, die Resultate von Verteilungsversuchen auszudrücken, manche Vorteile bietet, habe ich schon früher (Monatsh. f. Chemie 1911, 1081) betont.

[2]) Es wurden aliquote Teile der betreffenden Schicht titriert und die Resultate auf das Volumen der ganzen Schicht berechnet.

[3]) Diese Korrektion ist nur bei der wässerigen Schicht notwendig, da diese aus praktischen Gründen viel kleiner als die Benzolschicht sein musste. Diese Arbeitsweise ist indessen nicht ganz sicher und auch unbequem und wird daher bei spätern Versuchen nicht mehr angewendet werden.

[4]) Diese Versuche sind jenen, die Nernst (loc. cit.) mit Essigsäure durchgeführt hat, angepasst; die Resultate beider Versuchsreihen sind daher vergleichbar.

[5]) Diese Werte sind aus der Differenz bestimmt.

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 310 (1888).

Tabelle 2.

Molekulargewichtsbestimmung von Buttersäure in Benzol[1]).

Ausgeführt von Dr. Siegfried Fischl.

Buttersäure Mol.-Gew. = 88.

	%-Gehalt	Erniedrigung	Molekulargewicht
1	0·62	0·193	161·5
2	2·07	0·647	164
3	6·085	1·89	171
4	10·88	3·415	178

Tabelle 3.

Verteilung von Ameisensäure zwischen Wasser und Benzol.

150 ccm Benzol, 25 ccm Wasser.

Nr. des Versuchs	Angewendet	Ameisensäure nach dem Versuch			
		in Wasser		in Benzol	
	g	g	%	g	%
1	1·032	1·01627	98·5	—	—
2	1·57	1·5389	98·02	—	—
3	1·8216	1·7998	98·7	0·0237	1·3
4	2·143	—	98·57[2])	0·03066	1·43
5	2·4	2·3532 }	98·5	—	—
	2·4	2·378 }		—	—
6	3·888	— }	98·4[2])	{0·066	1·7
	3·888	— }		{0·058	1·52
7	5·9873	5·874	98·1	0·1143	1·9
8	7·9736	7·8357	98·3	0·1381	1·73

Tabelle 4.

Molekulargewichtsbestimmung von Ameisensäure[3]) in Benzol.

Ausgeführt von A. Dietl.

Mol.-Gew. = 46.

g Ameisensäure in 100 ccm Benzol	Δ (Mittel aus 5 Versuchen)	Mol.-Gew.	K. A.
0·1053	0·067	89·4	1·9

Ameisensäure ist daher auffallenderweise auch in sehr verdünnter benzolischer Lösung stark associiert.

In der folgenden Tabelle sind die gefundenen x-Werte von Ameisen-

[1]) Die angewendeten Konzentrationen entsprechen jenen der Beckmannschen Versuche Nr. 1—5 mit Essigsäure. Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 729 (1888).

[2]) Gerechnet aus der Konzentration in Benzol.

[3]) Die verwendete Ameisensäure war ein Präparat von Trommsdorff, bezeichnet als Ac. form. pur. cryst., welches zufolge des spezifischen Gewichts einen Gehalt von 99% besass. Dasselbe wurde destilliert, und nur die ersten Destillate wurden verwendet.

säure, Essigsäure und Buttersäure und ihre K. A.-Werte zusammengestellt.

Tabelle 5.

Säure	Mittlere x-Werte	K. A.
Ameisensäure	1	1·9
Essigsäure	1·72[1])	1·9[2])
Buttersäure	1·82	1·86[2])

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass die nach der Theorie zu erwartende Beziehung zwischen den x- und K. A.-Werten nicht vorhanden ist. Es zeigt sich zunächst, dass bei Essigsäure und Buttersäure die x- und K. A.-Werte nicht einmal parallel laufen. Ein weiterer Widerspruch mit der Theorie zeigt sich bei der Ameisensäure. Denn wenn auch der angegebene K. A.-Wert nur für die höchste bei den Verteilungsversuchen erhaltenen Benzolkonzentrationen Geltung hat, so muss doch aus demselben geschlossen werden, dass Ameisensäure auch in noch verdünnterer Benzollösung in erheblichem Masse associiert ist[3]), während die Verteilungsversuche ein Abweichen vom Henryschen Gesetz nicht erkennen lassen.

Noch schwerwiegender erscheint aber ein anderer Umstand, der sich aus dem Vergleich der Einzelwerte für die x- und K. A. bei ein und derselben Säure ergibt. Betrachtet man nämlich die in Tabelle 1 angeführten x-Werte für Buttersäure, so erkennt man, dass diese, ebenso wie die einzelnen x-Werte für die Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol, die in den folgenden Tabellen 6 und 7 zusammengestellt sind, in unregelmässiger Weise um einen Mittelwert schwanken, während sie der Theorie nach bei steigender Konzentration steigen müssten.

Tabelle 6.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol von Nernst, loc. cit.

Essigsäure in 100 g Benzol	x-Werte gerechnet aus je zwei nebeneinanderliegenden Versuchen
0·137—0·473 g	$x_1\|_2 = 2{\cdot}02$
	$x_2\|_3 = 1{\cdot}58$
	$x_3\|_4 = 1{\cdot}6$
	Mittel 1·73

[1]) Gerechnet aus den Versuchen von Herz und Fischer. Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1140 (1905).

[2]) Gerechnet aus den Versuchen von Beckmann, Zeitschr. f. physik. Chemie 2, 729 (1888), und jenen von S. Fischl für äquimolekulare Benzolkonzentrationen.

[3]) In Wasser ist Ameisensäure fast gar nicht associiert; für eine 6·16fach normale Lösung rechnet sich nach den Versuchen von Jones u. Murray [Amer. Chem. Journ. 30, 199 (1903)] in K. A. = 1·1.

Tabelle 7.

Gerechnet aus den Verteilungsversuchen von W. Herz und Fischer, Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1140 (1911), für Essigsäure, Benzol und Wasser.

Essigsäure in 100 ccm Benzol	x-Werte gerechnet aus je zwei nebeneinanderliegenden Versuchen	
0·0951—5·4 g	$x^1\|_2 = 1·44$	
	$x^2\|_3 = 1·67$	Mittel 1·72
	$x^3\|_4 = 1·98$	
	$x^4\|_5 = 1·65$	
	$x^5\|_6 = 1·87$	

Während also die K. A.-Werte in allen Fällen mit steigender Konzentration von Versuch zu Versuch grösser werden, ist ein solcher Gang bei den x-Werten nicht vorhanden, und die den Tabellen 6 und 7 zugrundeliegenden Verteilungsversuche von Essigsäure zwischen Wasser und Benzol ergeben, trotz der grossen Verschiedenheit der Benzolkonzentrationen ein gleich grosses x als Mittelwert. — Ähnliche Verhältnisse findet man auch in andern Fällen, die in einer nächsten Abhandlung mitgeteilt werden sollen.

Die x-Werte können daher nicht einfach in der durch den „Verteilungssatz" geforderten Weise von den K. A.-Werten bedingt sein. Es kann also die Art der Verteilung der untersuchten Säuren zwischen Wasser und Benzol von den kryoskopisch ermittelten Molekulargewichten derselben in diesen Flüssigkeiten nicht (oder nicht ausschliesslich) bedingt sein, woraus man weiter schliessen muss, dass die Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten ebensowenig wie auf die Verteilung eines Stoffs zwischen Wasser und einem starren Körper in allen Fällen angewendet werden können.

Zwischen diesen beiden Vorgängen scheint kein prinzipieller Unterschied zu bestehen, und es wären demnach auch jene Fälle, bei welchen eine anormale Verteilung eines Stoffs zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, als Adsorptionserscheinungen aufzufassen. Hierzu muss aber bemerkt werden, dass wohl nicht alle jene Vorgänge, welche man heute wegen ihrer formalen Übereinstimmung als Adsorption bezeichnet, in allen Fällen identisch sein dürften. Massgebend wird hier die Natur des Adsorbens sein, denn man wird nicht voraussetzen können, dass die Aufnahme von Stoffen etwa durch Wolle, einem quellbaren Gebilde, dem analogen Vorgang bei Kohle als Adsorbens in allen Stücken gleich sein wird.

Es ist an die Möglichkeit, dass Wasser als Adsorbens fungieren

könnte, bisher nicht gedacht worden, weil man zu sehr daran gewöhnt war, die Adsorption als eine Oberflächenerscheinung zu betrachten. Nachdem aber kürzlich[1]) gezeigt worden ist, dass eine andere Auffassung der Adsorption bei Wolle nicht nur möglich ist, sondern sogar den experimentell ermittelten Tatsachen besser entspricht als die bisher geltende, und es anderseits geglückt war, in den x-Werten der Verteilungsformel ein Mittel zur Untersuchung von Adsorptionen zu erkennen[2]), erscheint es jetzt möglich und geboten, zu untersuchen, ob nicht auch die anormale Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, die man bisher als reine Lösungserscheinungen aufgefasst hatte, auf einer Adsorption beruhen.

Die formale Ähnlichkeit dieser Vorgänge ist in der Tat eine sehr grosse; sie zeigt sich in folgenden Punkten:

1. Eine anormale Verteilung eines Stoffs zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln findet, soweit bekannt, immer nur dann statt, wenn das eine derselben Wasser oder eine Verbindung vom Wassertypus, die andere ein Kohlenwasserstoff oder eine andere chemisch indifferente Verbindung ist[3]), und die bei steigender Konzentration eintretende Hemmung der Aufnahme des zur Verteilung gebrachten Stoffs tritt immer nur bei jenem Lösungsmittel ein, bei welchem die grössere chemische Affinität angenommen werden muss. Wenn also z. B. ein Stoff zwischen Wasser und Benzol verteilt wird, dann werden die in das Wasser übergehenden Anteile dieses Stoffs bei steigender Konzentration allmählich relativ kleiner werden. Es tritt also auch hier, wie bei der Adsorption, eine Hemmung der Aufnahme ein, und zwar immer nur beim Wasser, nie aber in der Benzolschicht.

2. In beiden Fällen, sowohl bei der Verteilung eines Stoffs zwischen zwei flüssigen Lösungsmitteln, wie bei der Adsorption, entspricht die Art der Verteilung der Boedeckerschen Formel, wobei das x nur innerhalb eines beschränkten Konzentrationsgebiets der angewendeten Lösungen konstant ist. Bei beiden Vorgängen ist in einer Reihe von Fällen konstatiert worden, dass sich die x-Werte bei steigender Verdünnung dem Werte 1 nähern oder denselben auch erreichen. Es würde also in beiden Fällen zuerst „Lösung", dann Adsorption stattfinden.

[1]) Georgievics, Monatsh. f. Chemie 1913, V. Abhandl. S. 751; Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 269 (1913).

[2]) Georgievics, ebenda 1913, IV. Abhandl. S. 733; Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 269 (1913).

[3]) Diese wichtige Tatsache ist schon von Hantzsch, Zeitschr. f. physik. Chemie 38, 705 (1901) konstatiert worden.

3. In beiden Fällen ist die Erscheinung beobachtet worden, dass die letzten Anteile des verteilten Stoffs von jener Phase, bei welcher die erwähnte Hemmung der Aufnahme bei steigender Konzentration stattfindet, hartnäckig festgehalten werden.

4. Bei der Anwendung von Wasser und Benzol wird der in der wässerigen Schicht verbleibende Anteil des verteilten Stoffs bei zunehmender Temperatur kleiner. Die analoge Erscheinung findet bekanntlich auch bei Sorptionen statt.

Trotz dieser sehr weitgehenden Übereinstimmung der beiden in Frage stehenden Vorgänge wird es doch notwendig sein, die Annahme, dass Wasser ähnlich wie ein Adsorbens fungieren kann, bestimmter nachzuweisen, da dieser Nachweis wichtige Konsequenzen nach sich ziehen würde. Es hatten zwar schon die ältern Vertreter der Solvattheorie eine durch chemische Affinitäten bedingte Wechselwirkung zwischen Wasser und dem gelösten Stoff angenommen, und später hat sich die Auffassung dieses Vorgangs als einer Hydratation (H. C. Jones), die nicht an bestimmte stöchiometrische Verhältnisse gebunden ist, immer mehr jenen Vorstellungen genähert, die man sich von dem scheinbar ganz verschiedenen Vorgang der Adsorption gebildet hatte. Wo. Ostwald[1]) konnte daher mit Recht auf die Analogie, welche zwischen einer solchen Hydratation und den Adsorptionsverbindungen van Bemmelens besteht, hinweisen. Eine Möglichkeit, die Berechtigung dieser Annahme zu prüfen, war aber nicht vorhanden, während wir jetzt in dem Studium der anormalen Verteilung von Stoffen zwischen Wasser und einem Kohlenwasserstoff ein Mittel hierfür besitzen.

Sollte dieser Nachweis gelingen, dann wäre ein Weg eröffnet, auf welchem man das Studium der chemischen Seite des Lösungsvorgangs, deren Bedeutung schon wiederholt von hervorragender Seite (van der Waals[2]), G. Tammann[3])) betont worden ist, verfolgen könnte, und es wäre auch die Möglichkeit gegeben, die chemischen Affinitäten des Wassers, von welchen heute fast nichts Sicheres bekannt ist, zu ermitteln. Man würde aus den Konzentrationen, bei welchen die oben erwähnte Hemmung beginnt, oder aus der Grösse der betreffenden x-Werte bei steigender Konzentration einen Schluss auf die relativen chemischen Affinitäten, welche die zur Verteilung gebrachten Stoffe zu Wasser besitzen, ziehen können, und es wäre möglich, durch Ermitt-

[1]) Zeitschr. f. Chemie u. Industrie der Kolloide **9**, 189 (1911).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 214 (1892).

[3]) „Über die Beziehungen zwischen den innern Kräften und Eigenschaften der Lösungen“, Verl. L. Voss 1907, S. 34, 35.

lung der Konzentration, bei welcher die besagte Hemmung eintritt, die Grenze zu bestimmen, bis zu welcher der Vorgang eine normale Lösungserscheinung ist — vorausgesetzt, dass nicht etwa auch in dem mitangewendeten Kohlenwasserstoff Adsorptionen stattfinden. Es würde mit Hilfe der x-Werte oder der Sorptionskurven vielleicht auch eine Aufklärung der in konzentriertern Lösungen vorkommenden Abweichungen von den Lösungsgesetzen zu erreichen sein.

Doch wird es voraussichtlich recht schwierig sein, erfolgreiche Untersuchungen in der angedeuteten Richtung durchzuführen; denn die in Frage stehende Methode ist wegen der geringen Löslichkeit vieler Stoffe in indifferenten Lösungsmitteln beschränkt, und die genaue Ermittlung der x-Werte ist infolge ihrer Empfindlichkeit gegen Versuchsfehler in manchen Fällen sehr schwer.

Versuche in dieser Richtung sind schon im Gange.

Prag, Deutsche technische Hochschule.

Das Leitvermögen der Lösungen von Jod in Brom.

Von

W. A. Plotnikow und W. E. Rokotjan[1]).

(Aus dem Physikalisch-chemischen Laboratorium des Polytechnischen Instituts zu Kiew.)

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 2. 13.)

1. Es wurde schon im Jahre 1903 von W. A. Plotnikow[2]) darauf hingewiesen, dass das Jod zu denjenigen Stoffen gehört, welche mit Brom elektrisch leitende Lösungen bilden; dieser Hinweis hatte nur qualitativen Charakter. In letzter Zeit hat Bruner[3]) das Leitvermögen des geschmolzenen Jodbromids gemessen.

2. Das mit Phosphorsäureanhydrid getrocknete Brom wurde über das Baryumoxyd in Reagensgläser, welche sofort nach dem Einfüllen zugeschmolzen wurden, überdestilliert. Das Jod (Kahlbaumsches Präparat, resublimatum) wurde zuerst mit Kaliumjodid, nachher mit Baryumoxyd sublimiert und in den Gefässen mit eingeschliffenem Stöpsel in einem Phosphorsäureanhydridexsikkator aufbewahrt.

Die Gefässe zur Bestimmung des Leitvermögens waren mit eingeschliffenen Stöpseln versehen. Es wurden die horizontalen mattierten Elektroden aus einem dicken Platinblech verwendet.

Sämtliche Mess- und Aufbewahrungsgefässe wurden sorgfältig getrocknet. Die Messungen wurden nach der üblichen Methode ausgeführt. Die Temperatur hielt man bei 25°. Die Konstanten für die Gefässe betrugen: 0·0782, 0·0931 und 0·0787.

Die Lösungen wurden unmittelbar in den Messgefässen zubereitet; es wurde zunächst in dem Gefäss Jod abgewogen, nachher wurde Brom zugesetzt. Für jede Konzentration wurde eine frische Lösung gemacht.

Damit keine ungelösten Kriställchen des Jods zurückblieben, wurde die Lösung sorgfältig durchgeschüttelt, bei den beträchtlichen Konzen-

---

[1]) Aus dem Russischen übersetzt von E. v. Elissafoff, Leipzig.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 220 (1904); insbesondere vgl. Anmerkung S. 223.

[3]) Z. f. Elektroch. **18**, 368 (1912).

trationen aber (über 30 % Jod) bis auf 45—50° erwärmt. In starken Lösungen verläuft der Prozess der Jodauflösung sehr langsam, und die ungelöst gebliebenen Kristalle können eine Fehlerquelle bilden.

Das Leitvermögen der frisch bereiteten Lösungen bleibt innerhalb mehrerer Stunden konstant. Nach 24 Stunden steigt es um etwa 5 % an.

Da jeder der Versuche, deren Resultate in der Tabelle angegeben sind, nicht über 3 Stunden dauerte, so kann man wohl annehmen, dass innerhalb dieses Zeitraumes keine Veränderungen in der Lösung, welche den Wert der Leitfähigkeit beeinflussen konnten, vor sich gegangen sind.

Das Leitvermögen des reinen Broms ist so gering, dass es nach der Methode von Kohlrausch kaum zu messen ist.

Die Auflösung kleiner Quantitäten des Jods bewirkt keine merkbare Zunahme des Leitvermögens, und erst bei 12 % des Jods tritt eine beträchtliche Vergrösserung der Leitfähigkeit ein.

Erst beim weitern Anwachsen der Konzentration steigt auch das spezifische Leitvermögen stetig an, wie das die Fig. 1 und 2 zeigen.

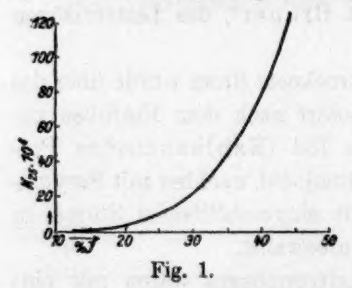


Fig. 1.

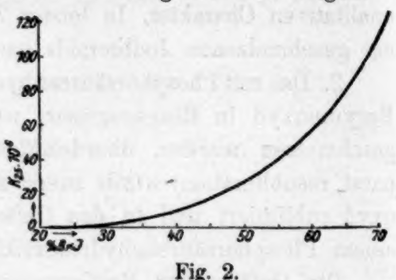


Fig. 2.

Die Kurve der spezifischen Leitfähigkeit bei 25° kann nur bis zu 45 % gezogen werden, denn im Gebiet dieser Konzentration wird die Lösung gesättigt.

Um einen Begriff von der Leitfähigkeit bei höhern Konzentrationen zu haben, wurden die Versuche für 47·34 %, 54·93 % und 59·48 % Jodlösungen bei 40·6 % ausgeführt.

Für diese Konzentrationen wurden folgende Werte der spez. Leitfähigkeit erhalten:

$\% J$	47·34	54·93	59·48
$K_{40\cdot 6} \cdot 10^6$	142·4	192·6	235·0

Die Messungsresultate bei 25° sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die Leitfähigkeit ist in reziproken Ohms ausgedrückt. In der ersten Spalte ist der Prozentgehalt des Jods angegeben. In der zweiten der Prozentgehalt des *BrJ*, in der ausgerechneten Annahme, dass alles Jod mit Brom sich zum Bromjodid vereinigt hat.

Tabelle 1.

% J	% BrJ	$K_{25} . 10^6$	% J	% BrJ	$K_{25} . 10^6$
12·70	20·88	0·32	31·98	52·06	31·50
14·72	23·98	0·906	33·32	54·38	37·62
16·20	26·60	1·62	33·87	55·24	43·43
21·91	35·73	4·58	35·46	58·28	47·23
25·45	41·49	9·77	38·19	62·27	64·02
26·01	42·48	11·44	39·00	63·64	67·38
29·00	47·25	16·82	40·46	65·97	85·70
31·26	50·96	27·04	44·50	72·28	126·0

Zur Berechnung der molaren Leitfähigkeit war es notwendig, die Dichte der Lösungen zu bestimmen. Die Dichte wurde mittels Westphalscher Wage bei 25° bestimmt und auf die Dichte des Wassers bei 15° reduziert. Hier sind die Messungsresultate:

Tabelle 2.

d_{15}^{25} für das reine Brom	3·080
„ für die Lösungen mit 9 Prozent Jod	3·210
„ „ „ „ „ 32·5 „ „	3·450
„ „ „ „ „ 44·4 „ „	3·596

Die vier gewonnenen Punkte liegen beinahe auf einer Geraden; die Dichte für die dazwischen liegenden Konzentrationen wurde durch Interpolation ermittelt.

Auf Grund der Dichte und des Prozentgehalts des BrJ wurde die Anzahl der Kubikzentimeter φ, in welchen ein Grammol BrJ gelöst war, ausgerechnet. Für die molare Leitfähigkeit wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 3.

φ	$10000\,\mu$	φ	$10000\,\mu$
307	0·987	115	36·23
266	2·44	110	41·38
240	3·89	108	46·80
173	7·92	101	47·70
147	14·46	94	60·18
134	18·33	92	62·0
128	21·53	88	75·41
118	31·90	80	100·8

Wie Tabelle 3 und Fig. 3 zeigen, sinkt die molare Leitfähigkeit stetig mit der Verdünnung. Mit steigender Temperatur verkleinert sich das Leitvermögen. Der Temperaturkoeffizient ändert sich mit der Konzentration:

Der absoluten Grösse nach ist er für schwächere Lösungen grösser, für konzentriertere kleiner.

3. Das Leitvermögen der untersuchten Lösungen ist am natürlichsten durch den Zerfall der Verbindungen JBr oder JBr_3 in Ionen zu erklären.

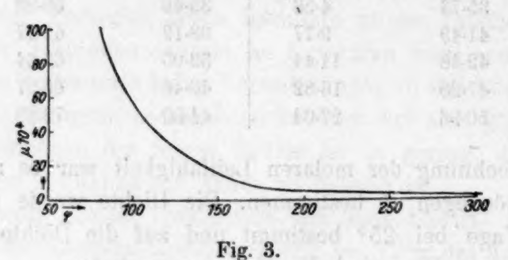


Fig. 3.

Das Ionisationsvermögen dieser Verbindungen in einigen Lösungsmitteln ist von P. Walden[1]) gezeigt worden; die Versuche von Bruner[2]) über die Elektrolyse des JBr bestätigen folgendes Schema der elektrolytischen Dissociation:

$$JBr \rightleftarrows J^{\cdot} + Br'.$$

Hiermit wird das Leitvermögen der untersuchten Lösungen durch die Entstehung einer Verbindung zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel bedingt, wie das auch bei den vielen andern Lösungen der Fall ist. Aber in den meisten Fällen löst sich der zusammengesetzte Körper AB, welcher mit n Molekeln des Lösungsmittels δ eine komplexe Verbindung, einen Solvat bildet.

$$AB + ns = ABns.$$

Zerfällt in einem gegebenen Lösungsmittel AB nicht in Ionen, und besitzt das Ionisierungsvermögen nur die komplexe Verbindung selbst, so soll die Molarleitfähigkeit mit der Verdünnung abnehmen wegen der Dissociation des Solvats in die nichtleitenden Bestandteile:

$$ABns = AB + ns.$$

Obwohl elementares Jod mit dem Lösungsmittel anfangs kein Solvat, sondern eine Verbindung JBr bildet, gehören nichtsdestoweniger die untersuchten Lösungen ebenfalls zu der besprochenen Kategorie, da die Bromide des Jods, welche in diesem Fall eine Verbindung des Lösungs-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 425 (1903).
[2]) Z. f. Elektroch. 18, 372 (1912).

mittels mit dem gelösten Stoff darstellen, dem Zerfall leicht unterworfen sind, und in verdünnten Lösungen lässt sich beträchtliche Dissociation der Verbindung, die die elektrische Leitfähigkeit bedingt, vermuten; dadurch erklärt sich die Verminderung der Molarleitfähigkeit mit steigender Verdünnung.

Da die Komplexbildung in grosser Mehrzahl der Fälle durch eine Wärmeentwicklung begleitet wird, so hat die Erhöhung der Temperatur einen Zerfall der Komplexe zur Folge.

In den Fällen also, wo das Leitvermögen durch die Ionisation des Solvats bedingt ist, muss man zunächst einen negativen Temperaturkoeffizienten erwarten, wie das z. B. für die Lösungen im Aluminiumbromid gefunden worden ist[1]).

Im Einklang mit dieser Erklärung steht auch der gefundene negative Temperaturkoeffizient der untersuchten Lösungen.

Über den Grad der elektrolytischen Dissociation lassen sich keine Schlüsse ziehen.

Jedenfalls kann man sagen, dass die Bromlösungen des Jods eine merkliche Leitfähigkeit zeigen, während die Bromlösung des *KBr* keinen Strom leiten. Die untersuchten Lösungen stellen einen der vielen Fälle dar, welche die Hypothese, wonach das Leitvermögen durch ein besonderes elektrochemisches Zusammenpassen des gelösten Körpers zum Lösungsmittel bedingt ist, unterstützen, und welche auf die Hinfälligkeit der Hypothese über den Zusammenhang des Leitvermögens mit dem beträchtlichen Wert der Dielektrizitätskonstante hinweisen.

Vom Standpunkt dieser letzten Hypothese gehört Brom wegen der Kleinheit seiner Dielektrizitätskonstante zu den „nichtionisierenden" Lösungsmitteln, der Elektrolyt *BrJ* aber gehört zu den schlechten, im Gegensatz zu den typischen oder guten Elektrolyten, wie das *KBr* zum Beispiel.

Zusammenfassung.

1. Die Bromlösungen des Jods zeigen eine recht merkliche Leitfähigkeit.

2. Mit der Verdünnung vermindert sich die spezifische wie auch die molare Leitfähigkeit.

3. Das Leitvermögen wird durch den Zerfall in Ionen der Bromiden des Jods erklärt, welche in verdünnten Lösungen in Jod und Brom dissociiert werden.

4. Die merkliche Leitfähigkeit der Lösungen des Jods in Brom

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **71**, 339 (1911).

steht im Widerspruch mit der Theorie, dass das Leitvermögen durch die grosse Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels bedingt wird.

5. Ein Vergleich der stromleitenden Lösungen des Jods im Brom mit den nichtleitenden Bromlösungen des *KBr* deutet auf die Hinfälligkeit der Hypothese hin, wonach die Elektrolyte in die „guten“ oder „typischen“, wie z. B. das *KBr*, und in die „schlechten“ geteilt werden.

6. Das elektrolytische Leitvermögen wird bedingt durch das elektrochemische Anpassen der gelösten Substanz an das Lösungsmittel.

Kiew, Polytechnisches Institut.

Über die Spaltung von Chloressigsäure.

Von

H. Euler und Henry Cassel.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 6. 13.)

Über die Spaltungen von Chloressigsäure ist bis jetzt folgendes bekannt geworden. Wie van't Hoff[1]) durch Schwabs Messungen nachgewiesen hat, verläuft die Umsetzung zwischen Monochloressigsäure und Natronlauge nach der Gleichung:

$$Cl.CH_2.COONa + NaOH = (OH).CH_2.COONa + NaCl$$

als Reaktion zweiter Ordnung. Lässt man die Zersetzung der Monochloressigsäure in reinem Wasser vor sich gehen, so liegt eine Reaktion erster Ordnung vor, und die Konstanten $1000K$ nehmen nach Schwab folgende Werte an (loc. cit. S. 114), die für eine 0·4%ige Lösung gelten:

Temp.	$1000K$	Temp.	$1000K$
80°	0·0222	100°	0·173
90°	0·0603	110°	0·436.

Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Chloressigsäure und Wasser ist in Gegenwart von Natriumnitrat etwa von derselben Grössenordnung wie diejenige in reinem Wasser. Die Reaktionskonstante beträgt nach Schwab $1000K = 0{\cdot}0222$ (bei 80°).

Während also bei der reinen Abspaltung der Chloressigsäure zu Glykolsäure und Salzsäure ein Neutralsalz keinen beschleunigenden Einfluss zeigt, tritt eine positive Neutralsalzwirkung auf, wenn es sich um die Reaktion zwischen Chloressigsäure und Natronlauge handelt. van't Hoff gibt an, dass ein 0·6-normaler Kochsalzzusatz die Geschwindigkeit um etwa 40% erhöht.

Ein früher von einem von uns[2]) angestellter Versuch hat folgendes Resultat ergeben:

Konzentration			$1000K$	Temp.
0·10 chloressigs. Natrium 0·10 Natronlauge	ohne	0·50 $NaCl$	6·0	65°.
	mit	0·50 $NaCl$	8·5	

[1]) Etudes de Dynamique Chimique. Amsterdam 1884.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2726 (1906).

Diese als Neutralsalzwirkung bekannte Erscheinung ist neuerdings von B. Holmberg an Dibrombernsteinsäure näher studiert[1]) und als Kationkatalyse bezeichnet[2]) worden.

Die Arbeiten von J. Wisliscenus[3]), Hecht, Konrad und Bruckner[4]), Meyer-Wildermann[5]), sowie die neuern von G. Senter und Porter[6]) u. a., welche angestellt worden sind, um konstitutive Einflüsse auf die Reaktionsfähigkeit des Halogens im organischen Molekül zu ermitteln, sollen hier nicht näher erörtert werden. Die neuen Arbeiten über die Abspaltung von Halogen aus organischen Verbindungen behandeln besonders die Frage, welche Zwischenzustände bei der Einwirkung anderer Stoffe auf den Zerfall organischer Halogenverbindungen eintreten. An die anregenden Hypothesen von Nef schlossen sich Experimentaluntersuchungen von Lobry De Bruyn und Steger[7]) sowie von Burke und Donnan[8]) an, auf deren eigene theoretische Betrachtungen hier nur verwiesen werden kann. Wie die letztern Forscher bemerken, ist das zugrunde liegende reaktionskinetische Problem bis jetzt nicht gelöst.

Was besonders die Zersetzung der Chloressigsäure durch Wasser betrifft, so liegen keine andern Messungen vor als die wenigen, von van't Hoff in seinem Werk: „Etudes de Dynamique chimique", angegebenen. Die Bearbeitung betrifft die Ordnung der Reaktion und ihren Temperaturkoeffizienten.

Es hat sich nun gezeigt, dass der Vorgang

$$Cl.CH_2.COOH + H_2O = OH.CH_2.COOH + HCl$$

lichtempfindlich ist, und zwar für kurze ultraviolette Strahlen. Um die Einwirkung des Lichtes für sich feststellen zu können, mussten zunächst die Dunkelversuche ergänzt werden.

Zunächst wurde eine neue Versuchsserie angestellt über die Auf-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 79, 147 (1912) und 80, 573 (1912).

[2]) Für die Wirkung von *Na-*, *K-*, *Ca-* und *Ba*-Ionen wurden indivuelle Konstanten ermittelt, und es zeigt sich, dass *Ca* ein besserer Katalysator ist als die übrigen Basen. Dies entspricht einem ähnlichen quantitativen Befund der von Euler bei der Einwirkung der Basen auf Formaldehyd gemacht wurde. [Ber. d. d. chem. Ges. 38, 2559 (1905)].

[3]) Lieb. Ann. 212, 239 (1889).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie 4, 273 (1889).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie 8, 661 (1891).

[6]) Journ. Chem. Soc. 97, 346 (1910); 99, 95, 1049 (1911).

[7]) Rec. Trav. Chim. des Pays-Pas 18, 41, 311 (1899).

[8]) Journ. Chem. Soc. 85, 555 (1904). Zeitschr. f. physik. Chemie 69, 148 (1909).

spaltung von Chloressigsäure in reinem Wasser, und zwar wurden hierzu diejenigen Lösungen verwendet, welche auch zu den Lichtversuchen dienten.

Versuchsanordnung.

Die Abspaltung des Chlors aus der Chloressigsäure erwies sich nur für die kürzesten der aus einer Quecksilberlampe zu erhaltenden Strahlen empfindlich, und die unten angegebenen Versuchszahlen sind ausschliesslich mit einer von Heraeus gelieferten Quarz-Quecksilberlampe gewonnen worden. Dieselbe brannte mit einer konstanten Stromstärke von 2·5 Ampère, wenn ein Vorschaltwiderstand von 50 Ohm in die Lichtleitung eingeschaltet wurde. Die Spannung betrug dann 58 Volt.

Da 1 mm dicke Glasscheiben aus Uviolglas von Schott und Gen. in Jena, aus welchen Cuvetten hergestellt worden waren, die auf Chloressigsäure wirksame Strahlen zu stark absorbierten, so musste in Gefässen aus reinem Quarz gearbeitet werden. Wir benutzten einen flachen Kolben, dessen plane Vorder- und Rückwand etwa 3·5 mm Abstand besass.

Der Abstand zwischen der Quarzlampe und der Vorderseite dieses Gefässes, welches zu allen Messungen verwandt wurde, betrug 6 cm. Da bei dieser kurzen Entfernung eine recht beträchtliche Erwärmung des Kolbeninhaltes eintritt, so wurde während der Belichtung mit fliessendem Wasser gekühlt, so dass die Temperatur bei 27·5° konstant gehalten wurde.

Das Reaktionsgefäss enthielt etwas mehr als 10 ccm.

Zur Analyse der Lösung wurden jedesmal 10 ccm verwandt. Der Verlauf der Reaktion wurde in zweierlei Weise verfolgt: Die im folgenden angegebenen Reaktionskonstanten sind berechnet aus den Mengen $AgCl$, welche aus der während bestimmter Zeiten belichteten (bzw. bei den Parallelversuchen erwärmten) Lösungen durch Silbernitrat ohne Erwärmen ausgefällt werden konnten. Das Chlorsilber wurde in einem Platingoochtiegel (Neubauertiegel), bzw. in einem Platinmohrfiltrierkonus zur Wägung gebracht. Zur Kontrolle wurden in andern Fällen (bei verdünnten Lösungen) die belichteten, bzw. erwärmten Lösungen titriert.

Wie aus der Reaktionsgleichung

$$Cl.CH_2.COOH + H_2O = OH.CH_2.COOH. + HCl$$

ersichtlich, erhöht sich mit fortschreitender Reaktion der Säuretiter, so dass aus dem Zuwachs der Acidität der umgewandelte Anteil der Chloressigsäure berechnet werden kann. Diese Methode, welche Schwab in van't Hoffs Laboratorium zu Studien der Wärmespaltung von Halogen-

säuren angewandt hat, ist viel weniger genau als die erst genannte, besonders wenn es sich um nicht sehr verdünnte Lösungen handelt.

Bei den Parallelversuchen, welche im schwachen diffusen Tageslicht (welches die Reaktion nicht beeinflusst) angestellt wurden, erwärmte man die Lösung so schnell als möglich auf die Reaktionstemperatur und brach den Versuch nach Schluss der Reaktionszeit durch energisches Kühlen ab.

Die Endwerte der Reaktion wurden zur Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten aus dem Chlorgehalt der ursprünglichen Lösung berechnet. Zur Kontrolle wurde in einem Fall mit 10 ccm Lösung eine Chlorbestimmung nach Carius ausgeführt; die Übereinstimmung war befriedigend.

Dunkelversuche (Tab. 1).

Unser Resultate geben wir in folgenden Tabellen wieder:

Tabelle 1.

Konzentration der Chloressigsäure	Temperatur	Reaktionsdauer in Min.	Analysiertes Volumen in ccm	$AgCl$ 0·1 mg	Reaktionskonstante $K . 10$
0·1	80°	240	100	260	33
0·1	80	360	50	183	32
0·1	85	240	50	217	55
0·1	90	120	100	360	92
0·5	65	240	100	321	8·3
0·5	70	180	50	238	16
0·5	70	120	50	173	17
0·5	80	120	10	70	35
0·5	80	120	25	179	35
1·00	65	240	50	321	8
1·00	70	120	10	61	15
1·00	70	120	20	130	16
1·00	75	120	10	94	25
1·00	80	120	20	268	34
1·00	80	120	10	134	35
2·00	70	120	10	122	15
2·00	80	120	10	252	32
2·00	80	90	25	469	32
2·00	90	90	10	390	67
3·00	80	120	10	310	27

Die Beziehung zwischen der Konzentration der Chloressigsäure und der Menge des gebildeten Chlorsilbers findet man für die Reaktionszeit 2 Stunden in den Kurven der Fig. 1 dargestellt.

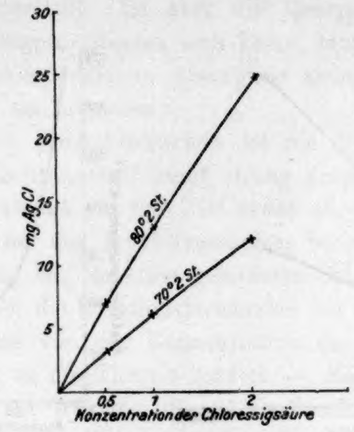


Fig. 1.

Lichtversuche (Tab. 2).

Bei der in beschriebener Weise vorgenommenen Belichtung wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Tabelle 2.

Korrektion d. Chloressigsäure	Belichtungsdauer in Min.	*AgCl* 0·1 mg	Reaktionskonstante *K*. 10⁰
0·10-norm.	60	34	170
0·10 „	120	61	150
0·10 „	180	86	140
0·50 „	30	33	67
0·50 „	60	63	62
0·50 „	124	118	55
0·50 „	180	169	57
1·00 „	60	81	40
1·00 „	120	146	36
2·00 „	60	97	25
2·00 „	90	135	24
2·00 „	120	174	22·5

Die folgenden Figuren machen die Beziehungen zwischen

1. Belichtungsdauer und zersetzter Chloressigsäuremenge,
2. Chloressigsäurekonzentration und Reaktionskonstante

anschaulich (vgl. Fig. 2 und 3, S. 376).

Was nun dieser Lichtwirkung ein erhöhtes Interesse verleiht, ist der Umstand, dass dieselbe (praktisch genommen) nur durch die kür-

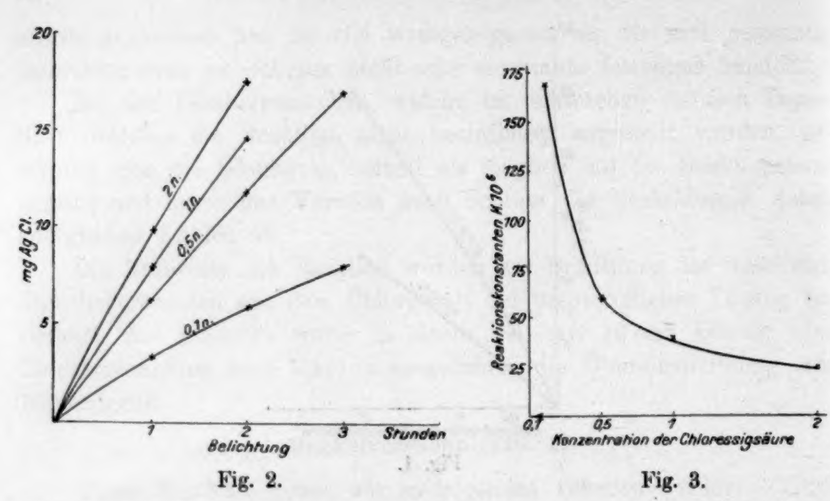


Fig. 2. Fig. 3.

zesten ultravioletten Strahlen hervorgerufen wird, wodurch sie also gewissermassen einen Gegensatz bildet zu der klassischen Lichtreaktion:

$$2AgCl = Ag_2Cl + Cl,$$

welche bekanntlich fast für den ganzen sichtbaren und ultravioletten Teil des Spektrums empfindlich ist.

Der spezifische Einfluss der ultravioletten Strahlen zeigt sich sofort, wenn man, unter Beibehaltung der Belichtungstemperatur 27·5°, zwischen das Belichtungsgefäss und die Quarzlampe eine planparallele Glasscheibe einschaltet. Wir haben solche Versuche in grösserer Zahl ausgeführt, ohne einen photochemischen Effekt der sichtbaren Strahlen messen zu können. Das *UV*-Filter von Zeiss in Jena, bekanntlich eine Kombination von Blauuviolglas, Nitrosodimethylanilin- und Kupfersulfatlösungen, absorbiert die wirksamen Strahlen vollständig.

Aber auch für ultraviolettes Licht von geringerer Wellenlänge als 300 $\mu\mu$, welches von Uviolglas noch durchgelassen wird, ist unsere Reaktion unempfindlich. Dies zeigte zunächst ein Versuch, bei welchem eine von Schott und Gen. gelieferte Scheibe aus Uviolglas vor den belichteten Kolben gestellt wurde: Es wurde bei der oben beschriebenen Versuchsanordnung im Verlauf von 5 Stunden kein Chlor abgespalten.

Da das Uviolglas ultraviolette Strahlen bis zur Wellenlänge von etwa 250 $\mu\mu$ noch durchlässt, müssen die bei der Zersetzung der Chloressigsäure wirksamen Strahlen noch geringere Wellenlänge besitzen.

Endlich wurde noch eine Quarzcuvette mit Wasser vor das Belichtungsgefäss gestellt. Dabei wurde eine Schwächung der photochemi-

schen Wirkung festgestellt. Da aber die Quarzscheiben nicht planparallel geschliffen waren, liessen sich keine bindenden Schlüsse auf die durch Wasser event. erfolgte Absorption ziehen.

Hervorgehoben sei folgendes:

1. Wie bei den Dunkelversuchen ist die Menge des gebildeten Chlorsilbers der Belichtungszeit nicht streng proportional, sondern die Reaktionskonstante nimmt mit der Zeit etwas ab. Dies beruht offenbar z. T. auf dem auch bei den Dunkelversuchen beobachteten hemmenden Einfluss der während der Reaktion gebildeten Salzsäure.

2. Während aber die Reaktionskonstanten bei den Dunkelversuchen in erster Annäherung von der Konzentration der Chloressigsäure unabhängig sind, wie es die Theorie fordert — die Abweichungen sind durch den Einfluss der Wasserstoffionen verursacht —, nehmen bei den Belichtungsversuchen die Konstanten in sehr viel höherem Grad mit steigender Konzentration ab. Es werden in Lösungen verschiedener Konzentration also nicht gleiche Anteile des Substrats in gleichen Zeiten zersetzt, sondern mit steigender Konzentration immer geringere. Man kann dies so ausdrücken, dass die Reaktion von einer niedrigern Ordnung ist als der ersten. Die Erscheinung ist für Lichtreaktionen charakteristisch. Sie beruht darauf, dass die umgesetzte Substanzmenge — unter sonst gleichen Umständen — der vom Substrat absorbierten Lichtmenge proportional ist. Die einfallende Lichtmenge wird von einer gewissen Anzahl Subtratmoleküle zur Umwandlung in aktive Moleküle sozusagen verbraucht, und die dann noch übrigen Substratmoleküle können dann die Reaktionsgeschwindigkeit nur mehr durch sekundäre Wirkungen verschiedener Art beeinflussen.

Extrapoliert man die oben mitgeteilten Ergebnisse der Dunkelversuche auf die Temperatur 27·5°, so erhält man z. B. für die 1-norm. Lösung der Chloressigsäure die Reaktionskonstante $10^6 K = 0{\cdot}8$. Durch Belichtung hat sich also unter den von uns eingehaltenen Bedingungen die Reaktionsgeschwindigkeit auf das 50fache erhöht. Unsere Belichtung entspricht einer Temperaturerhöhung um etwa 60°.

Bekanntlich ist in organischen Bromverbindungen das Halogen bedeutend weniger fest an den Kohlenstoff gebunden als in den entsprechenden Chlorverbindungen. Sie werden demgemäss schon bei niedriger Temperatur gespalten. Dies geht auch aus einem Vergleich der folgenden Tabelle mit Tabelle 1 hervor.

Tabelle 3.

Konzentration der Bromessigsäure	Temp.	Minuten	*AgBr* 0·1 mg	Reaktions-konstante $K.10^6$
0·5-norm.	50°	120	115	44
0·5 „	60	120	269	105
1·0 „	40	120	90	17
1·0 „	50	120	220	42
1·0 „	60	120	522	102
2·0 „	50	120	363	35
2·0 „	60	120	930	90

Gegenüber den ultravioletten Strahlen scheinen dagegen die Bromverbindungen bedeutend stabiler zu sein, wenigstens zeigt sich die Bromessigsäure viel unempfindlicher gegen Licht als die Chloressigsäure. Da sich nach Beendigung der oben angeführten Versuche unsere Quecksilberlampe geändert hatte, wurden, um einen quantitativen Vergleich zu ermöglichen, neue Versuche mit Chlor- und mit Bromessigsäure angestellt. Die Ergebnisse findet man in den Tabellen 4 und 5.

Tabelle 4.

Temperatur 27°.

Konzentration der Bromessigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgBr* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K.10^6$
1·0-norm.	120	52	10
1·0 „	180	78	10
2·0 „	120	55	5
2·0 „	180	82	5

Tabelle 5.

Konzentration der Chloressigsäure	Belichtungsdauer in Minuten	*AgCl* 0·1 mg	Reaktionskonstante $K.10^6$
1·0-norm.	120	116	28
1·0 „	180	174	28
2·0 „	120	127	17
2·0 „	180	190	16

In diesen Zahlen gehen mehrere, durch unsere willkürliche Versuchsanordnung gegebene Faktoren ein, wie die Intensität des von der Lichtquelle ausgesandten Lichts, die Dimensionen des Gefässes u. a., und es handelt sich nun um die Aufgabe, die mitgeteilten Resultate zu quantitativen Ergebnissen auszugestalten.

Die hier untersuchte Lichtreaktion eignet sich in hohem Grad zu quantitativen photochemischen Messungen. Gegenüber den zu solchen

Untersuchungen bisher meist angewandten Gasreaktionen besteht der Vorteil, dass sie wirklich im homogenen System verläuft, während die Gasreaktionen in schwer zu kontrollierender Weise an den Gefässwänden vorsichgehen. Gegenüber den oft zur Untersuchung kommenden Oxydations- und Reduktionsreaktionen, welche fast durchweg unter der Vermittlung von Zwischenprodukten eintreten, welche den Reaktionsmechanismus komplizieren, ist hervorzuheben, dass es sich hier um eine einfache Spaltung einer Molekülart in zwei bekannte Komponenten handelt, und schliesslich erleichtert der Umstand, dass der Vorgang nur für ein enges Spektralbezirk lichtempfindlich ist, die zu quantitativen Untersuchungen erforderlichen optischen Messungen. Dieselben werden in der nächsten Zeit im hiesigen Laboratorium begonnen werden.

Bücherschau.

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 45: **Die Physik der Röntgenstrahlen** von R. Pohl. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1912. XII + 163 S. Format 13·7 : 21·5. Preis M. 5.—.

Es handelt sich bei dem vorliegenden Büchlein nicht etwa um eine zusammenfassende Darstellung unserer gesamten Kenntnis über Erzeugung und Eigenschaften der Röntgenstrahlen, sondern nur um jenes Kapitel, welches sich mit der Einreihung dieser Erscheinung unter die übrigen physikalischen Tatsachen beschäftigt. Demgemäss ist die Darstellung auf die für die allgemeine Deutung der Röntgenstrahlen wesentlichen Experimente gerichtet. So haben wir die Kapitel: Die Emission der Röntgenstrahlen an der Antikathode, die elektromagnetische Strahlung bei der Bremsung eines Elektrons, die Haupteigenschaften der gerichteten Röntgenstrahlung, die durch Streuung entstehende Sekundärstrahlung, die charakteristische homogene Sekundärstrahlung (Fluoreszenzstrahlung und Eigenstrahlung), die Absorption der Röntgenstrahlen, die Elektronenemission bei der Absorption der Röntgenstrahlen, die Ionisation durch Röntgenstrahlen, chemische Wirkungen und Fluoreszenz.

Ein Nachtrag bringt einen kurzen Bericht über die merkwürdigen Versuche, welche auf die Veranlassung Laues von Friedrich und Knipping ausgeführt worden sind, und welche die Interferenz der Röntgenstrahlen durch die Molekulargitter von Kristallen in Gestalt wohl orientierter Beugungsfiguren zeigen. So ist nun allerdings die wissenschaftliche Erörterung des Problems im Hauptteil des Buchs noch ohne die Aufklärung erfolgt, die durch diesen Versuch gegeben worden ist, und welche voraussichtlich die Sache in ganz wesentlichen Beziehungen klären wird. *W. O.*

The electrical Conductivity, Dissociation and Temperature Coefficients of Conductivity from Zero to sixty-five degrees of aqueous Solutions of a Number of Salts and Organic Acids by Harry C. Jones. Washington, Carnegie Institution. V + 148 S. Format 17 : 26.

Diese von der Carnegie Institution in Washington publizierte Monographie enthält die Zahlenresultate, welche der Verfasser unter der Mitwirkung von einem Dutzend jüngerer Mitarbeiter über Leitfähigkeiten von rund 110 Salzen in allen Konzentrationen von der Sättigung bis zu der Grenzverdünnung, bei welcher noch Messungen ausführbar sind, sowie von 90 der bekanntesten organischen Säuren ausgeführt hat. Das Temperaturgebiet liegt zwischen 0 und 65°. Der Verfasser ist wegen seiner Fähigkeit, fast fabrikmässig organisierte wissenschaftliche Arbeiten in grossem Stil durchzuführen, schon wiederholt hervorgetreten. Doch eine solche Summe von einzelnen Messungen, die alle eine nicht unerhebliche Genauigkeit erreichen, hat er wohl bisher in keinem seiner zahlreichen Werke publiziert. Es handelt sich etwa um 40000 verschiedene Lösungen, die einzeln untersucht worden sind. Die Ergebnisse sind in übersichtlicher Weise und in allgemein benutzten Einheiten tabellarisch dargestellt und der Benutzung durch die Mitforscher dargeboten worden. Eine Diskussion ist nur in sehr engem Umfange vorgenommen

worden. Was beispielsweise über die Dissociationskonstanten der organischen Säuren auf Seite 137 mitgeteilt wird, deckt sich im wesentlichen mit dem, was der Berichterstatter schon vor einem Vierteljahrhundert erörtert hat, wobei er allerdings seine Forschungen auf eine einzige Temperatur beschränkt hatte. Theoretisch am interessantesten, aber im einzelnen noch gar nicht methodisch durchdiskutiert sind die ziemlich wechselnden Temperatureinflüsse auf die Dissociationsgrösse der organischen Säuren. Diese verfolgen nicht einen einfachen zunehmenden oder abnehmenden Gang, sondern zeigen sehr häufig ausgezeichnete Punkte. So wird sich die vorliegende Schrift eine dauernde Stelle in den Bibliotheken der Physikalisch-chemischen Institute und allen andern Anstalten erwerben, in welchen Kenntnisse von der Leitfähigkeit wässeriger Elektrolyte erforderlich sind. *W. O.*

Conférences sur quelques Thèmes choisis de la Chimie Physique pure et appliquée faites à l'Université de Paris du 6 au 13 mars 1911 par Svante Arrhenius. Paris, A. Hermann & Fils, 1912. 112 S. Format 14 : 22·5. Preis 3 Francs.

Die fünf Vorlesungen, welche der berühmte Begründer der elektrolytischen Dissociationstheorie auf Einladung der Pariser Universität dort gehalten hat, beziehen sich auf folgende Themen: Die Molekulartheorie, die Suspensionen und die Erscheinungen der Adsorption, die freie Energie, die Atmosphäre der Planeten, die physischen Bedingungen, Zustände des Planeten Mars. Wie man sieht, liegt hier eine Kombination des frühern, mehr chemischen und des gegenwärtigen kosmologischen Arbeitsgebiets des grossen Forschers vor. Die Vorträge kennzeichnen wiederum die unerschöpfliche wissenschaftliche Aktivität des Autors, und wenn man vielleicht auch hier und da sich mit den vorgetragenen Anschauungen nicht einverstanden erklären wird, so wird man doch überall mit lebhaftestem Interesse dem originalen und unabhängigen Denker auf seinen Wegen folgen. *W. O.*

Monographien über angewandte Elektrochemie. XLII. Bd.: **Die elektrochemische Industrie Frankreichs** von M. R. Pitaval, ins Deutsche übertragen von M. Huth. Halle a. S., W. Knapp, 1912. 140 S. Format 17 : 24·5. Preis M. 9.—.

Der Autor behandelt nach einer Einleitung folgende Kapitel: Galvanische Elemente, die elektrolytische Zersetzung des Wassers, Ozon, die Chloralkaliindustrie, Calciumcarbid, die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs, Galvanoplastik, elektrische Metallgewinnung, die Elektrostahlindustrie, Herstellung von Eisenlegierungen. Die Darstellung behandelt in allererster Linie die technischen und wirtschaftlichen Verhältnisse, setzt somit eine vollständige Orientierung über die reine und angewandte Elektrochemie voraus. Das Manuskript ist Anfang 1911 abgeschlossen worden. Die gebrachten Auskünfte erstrecken sich demgemäss nur bis zu dieser Zeit. Die Angaben gehen nicht sehr ins Detail, und somit dient das Buch mehr zu einer allgemeinen, wirtschaftlichen Orientierung, als zum eingehenden Studium der angeführten Prozesse. *W. O.*

Praktikum der Elektrochemie von F. Fischer. Berlin, Julius Springer, 1912. 134 S. Format 14 : 21. Preis geb. M. 5.—.

Die Durchsicht dieses Werks zeigt, dass auch an solchen Stellen, welche lange Zeit sich dem Eindringen der neuern Anschauungen in der Chemie wider-

setzt hatten, diese gegenwärtig vollständig zum Durchbruch gekommen sind. Auch das vorliegende Büchlein ist von A bis Z in diesem Sinne gearbeitet und unterscheidet sich auch demgemäss nicht erheblich von den Werken ähnlichen Inhalts. Die Experimente sind auf die einfachsten Mittel und bequemste Durchführbarkeit berechnet und nehmen ausgiebig Rücksicht auf technisch wichtige Prozesse. Bemerkungen von Belang hat der Berichterstatter nicht zu machen gefunden, und so wird dieses Büchlein neben den andern seinen Beruf wohl erfüllen. *W. O.*

Der Organismus als kalorische Maschine und der zweite Hauptsatz von E. Simonson. Charlottenburg, P. Baumann, 1912. IX + 139 S. Format 16 : 24. Preis M. 5.—.

Der Verfasser beklagt sich (vermutlich mit Recht, da er die Angelegenheit genau kennt), dass die Benutzung des zweiten Hauptsatzes für die Beurteilung biologischer Vorgänge noch in den allerersten Anfangszuständen sich befindet, und dass nur ganz wenige Biologen überhaupt begonnen haben, sich die Aufklärungen zunutze zu machen, welche durch den zweiten Hauptsatz zu gewinnen sind. Das ist nach den Erörterungen, die sich in dem Buche finden, zweifellos der Fall, denn es zeigt sich nicht nur seitens der angeführten Autoren, sondern auch seitens des Verfassers selbst noch eine grosse Unsicherheit in dem Gebrauche dieses überaus wichtigen Denkmittels.

In dem ersten Teil erörtert der Verfasser die Gründe, welche ihn dazu führen, den Muskel noch als eine kalorische Maschine anzusehen, obwohl sein Nutzungskoeffizient eine so grosse Temperaturdifferenz voraussetzt, wie sie unter keinen Bedingungen bei irgend einem lebensfähigen Organismus auftreten. Er bemüht sich, diesen Einwand dadurch zu widerlegen, dass nicht der Muskel allein, sondern der ganze Organismus als Maschine betrachtet werden müsse, und somit der Nutzungskoeffizient nicht auf die im Muskel umgesetzte chemische Energie, sondern auf den Gesamtkörper bezogen werden müsse. Man kann diesen Einwand schwerlich gelten lassen, denn da auch der ausgeschnittene Muskel arbeitet, so ist der übrige Teil des Organismus für diese Arbeit entbehrlich. Unwiderleglich aber scheint dem Berichterstatter der Einwand, dass der Muskel im Lebewesen auch arbeitsfähig bleibt, wenn sich der Körper etwa in der feuchtigkeitsgesättigten Atmosphäre eines russischen Schwitzbads bei Temperaturen befindet, welche von der Innentemperatur des Muskels nicht verschieden, ja eventell auch höher gelegen sind als diese. Unter dieser Bedingung besteht überhaupt keine Temperaturdifferenz, denn die gelegentlich herangezogene Abkühlung der Haut durch Schweissproduktion kann nicht in Rechnung gebracht werden, weil eine solche Abkühlung wegen der Sättigung der Luft mit Wasserdampf überhaupt nicht stattfindet. Und dennoch erweist sich die Muskelbetätigung, wie der Berichterstatter aus eigener Erfahrung melden kann, nicht merklich beeinträchtigt. Wenn also der Organismus ohne jede Temperaturdifferenz arbeitet, so ist dadurch endgültig der Beweis geliefert, dass der Muskel keine kalorische Maschine ist.

Auch gegen die andern Erörterungen des Verfassers in diesem Buche liessen sich mancherlei Einwendungen machen, doch soll das an dieser Stelle unterbleiben. Es mag nur die allgemeine Bemerkung angeschlossen werden, dass trotz der ablehnenden Kritik, die der Berichterstatter den Überlegungen des Verfassers angedeihen lassen muss, doch dessen Bestrebungen, den zweiten Hauptsatz für die Biologie nutzbar zu machen, die allerlebhafteste Anerkennung verdienen. Durch

Irrtum gelangt man zur Wahrheit, und indem man diesen und jenen Weg, den man anfangs für die Anwendung des zweiten Hauptsatzes versucht hat, als einen Irrweg erkannt hat, gewinnt man stufenweise die Sicherheit in der Handhabung dieses unbegrenzt wichtigen Denkmittels, so dass man es hernach auch zur Gewinnung richtiger und folgenreicher Schlüsse anwenden kann. *W. O.*

Die Weltherrin und ihr Schatten, ein Vortrag über Energie und Entropie von Felix Auerbach. Zweite ergänzte und vermehrte Auflage. Jena, G. Fischer, 1913. 74 S. Format 16 : 23·5.

Gelegentlich der ersten Auflage war zu berichten, dass der Verfasser zum Grundgedanken seines Buchs die unbewiesene und unwahrscheinliche Annahme gemacht hatte, dass die Lebewesen fähig sind, den allgemeinen Dissipationsverlauf der Energie umzukehren und demgemäss den allmählichen Verbrauch des Gesamtvorrats von freier Energie zu verhindern. In der vorliegenden Auflage äussert sich der Verfasser wesentlich vorsichtiger, bringt aber entscheidende Gründe für seine aller Erfahrung widersprechende Annahme nicht bei. Damit kann man auch diese Ausgabe als ein Gedankenspiel zu dem Zwecke betrachten, dass dem menschlichen Geiste das Vertrautwerden mit den Forderungen der strengen Wissenschaft durch einigermassen verschleierte Übergänge bequemer gemacht werden soll. *W. O.*

Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Band XXX: **Die Fabrikation der Tonerde** von A. Berge. Halle a. S., W. Knapp, 1913. V + 70 S. Format 17 : 24·5. Preis M. 3.80.

Das Bedürfnis der Technik nach reiner Tonerde ist verhältnismässig jungen Datums. Die Aluminiumindustrie hat es zunächst in weiterem Umfange entstehen lassen; daneben sind aber noch so weit abliegende Dinge, wie die Herstellung künstlicher Edelsteine und Schleifmittel zu nennen. Demgemäss entspricht das vorhandene Büchlein einem unzweifelhaft vorhandenen Bedürfnisse und wird auch dem theoretischen Chemiker durch die bei der Reindarstellung der Tonerde angewandten Methoden mancherlei Anregungen zu Überlegungen und Experimenten bieten. *W. O.*

Beiträge zur entwicklungsmechanischen Anatomie der Pflanzen. 1. Heft: **Über Zonenbildung in kolloidalen Medien** von E. Küster. Jena, G. Fischer, 1913. X + 111 S. Format 16·5 : 25. Preis M. 4.—.

Obwohl diese Schrift von einem Botaniker herrührt, wird doch der Physiko-Chemiker sie mit allergrösstem Interesse studieren. Denn es handelt sich hier wiederum um einen der Fälle, wo eine zunächst als Kuriosum angesehene physikochemische Erscheinung bei ihrer genauern Untersuchung nicht nur allerlei interessante und wertvolle Auskunft über die Probleme des eigenen Gebiets gibt, sondern eine überraschend mannigfaltige und weittragende Anwendung auf ganz andere Wissenschaften ermöglicht. Es handelt sich hier um die Liesegangschen Schichten, welche seit ihrer Bekanntmachung durch den Entdecker und seit der Aufstellung einer Theorie derselben durch den Berichterstatter verschiedene Forscher zu eingehenden Untersuchungen veranlasst haben. Hier liegt nun eine in hohem Masse anregende Doppelarbeit vor. Der Verfasser hat einerseits die physiko-chemischen Bedingungen viel eingehender studiert, als es bisher geschehen war, unter denen die

mannigfaltigen Formen der Liesegangschen Figuren entstehen, wobei ihm seine fachwissenschaftliche Übung in der Auffassung und Beurteilung morphologischer Erscheinungen zugute kam. Er hat ausserdem aber die so gewonnenen Anschauungen und Aufklärungen alsbald angewendet, um gewisse charakteristische Erscheinungen an seinem gewohnten Untersuchungsmaterial, den Pflanzen, durch die so gewonnenen Resultate zu beleuchten und damit einen erheblichen Schritt zur Deutung ihres Zustandekommens im lebenden Organismus zu tun.

Dem Physiko-Chemiker, dem über der abstrakten thermodynamischen Betrachtung nur zu leicht das Interesse und die Freude an der Mannigfaltigkeit der Erscheinungsformen verloren geht, wird hier wieder einmal lebendig zum Bewusstsein gebracht, wie unendlich viel reicher diese Dinge sind, als man sich angesichts der einfachen Formeln und Theorien vorstellt, welche sie in ihren fundamentalen Zügen beschreiben. Dem Verfasser sei aber auch von unserer Seite herzlicher Dank gesagt, der dadurch noch gesteigert wird, dass er durch den Obertitel des Hefts das Versprechen gibt, diese so überaus fruchtbare Betrachtungsweise auch noch weiter auf die Probleme der Lebewesen anzuwenden. *W. O.*

Gmelin-Krauts Handbuch der anorganischen Chemie. Siebente gänzlich umgearbeitete Auflage unter Mitwirkung hervorragender Fachgenossen, herausgegeben von C. Friedheim und F. Peters. 146.—160. Lieferung. Heidelberg, G. Winter, 1911/12. Format 16·5 : 24·5. Subskriptionspreis pro Lieferung M. 1.80; Einzelpreis M. 3.—.

Trotz der mannigfaltigen Schwierigkeiten, welche sich der Durchführung einer so grossen Aufgabe, wie diese Neubearbeitung des Gmelin-Kraut ist, naturgemäss entgegengesetzt haben, und trotz der besondern Unfälle, welche die natürlichen Schwierigkeiten im vorliegenden Falle noch vermehrt haben, geht die Durchführung des grossen Werks unentwegt vor sich. Die vorliegenden Lieferungen bringen den Schluss der ersten Abteilung des dritten Bands und grosse Stücke des vierten wie sechsten Bands. Schon ercheint die Aussicht, das Gesamtwerk wohl gebunden und wohl geordnet und zu beständiger Anwendung bereit auf dem Bücherregal stehen zu haben, als etwas, was den Horizont der Möglichkeiten längst überschritten und den der nahen Wahrscheinlichkeit erreicht hat. *W. O.*

Traité de Technique Minéralogique et Pétrographique par L. Duparc et A. Monnier, deuxième Partie Tome I: **Les Méthodes Chimiques Qualitatives.** Leipzig, Veit & Co., 1913. XI + 372 S. Format 16 : 24. Preis M. 15.—.

Der vorliegende zweite Teil des bereits früher angezeigten Werks behandelt die qualitativen Methoden der Erkennung und den Nachweis von Mineralien. Der Gegenstand ist in neun Kapitel geteilt, welche folgeweise betitelt sind: Trennung und Reinigung von Mineralien, die mikrochemischen Reaktionen, die pyrochemischen Methoden, Lösung der Stoffe, Reaktionen auf nassem Wege, Analyse auf nassem Wege, die spektroskopischen Methoden, Bestimmung der Radioaktivität und Tafeln für die Bestimmung der Mineralien.

Die Behandlung ist wie früher rein praktisch und lässt erkennen, dass die beschriebenen Verfahren sämtlich den Verfassern aus vielfacher Anwendung geläufig sind. *W. O.*

Das Gesetz der Umwandlungsstufen Ostwalds im Lichte der Theorie der Allotropie.

Von

A. Smits.

(Mit 13 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 20. 5. 13.)

Vorwort.

In der hier folgenden Abhandlung wird dargetan, dass das Gesetz der Umwandlungsstufen, insoweit es sich auf die Abscheidung neuer metastabiler Phasen bei plötzlicher Abkühlung oder Präzipitation bezieht, auf einfache Weise unmittelbar aus die Theorie der Allotropie folgt. — Um das Auftreten metastabiler Zustände auch bei langsamem Operieren in den Kreis unserer Betrachtungen aufnehmen zu können, schien es aber notwendig, eine neue Hypothese aufzustellen, welche darauf hinaus läuft, *dass jede Phase sich auf die Bildung der möglichen neuen Phasen vorbereitet,* und dass sich diese Vorbereitung in den Molekelgruppen oder Scheinassociationen manifestiert. — Dieser Grundgedanke wird sich meines Erachtens ohne Zweifel als richtig erweisen. — Was die exakte Ausarbeitung dieses Gedankens anbelangt, so ist sie ihrer Natur gemäss weniger einfach, und daher ist hier der Weg zur Lösung vorläufig nur in groben Zügen angegeben worden. — Dieser Teil der vorliegenden Arbeit hat denn auch nur die Prätention eines ersten Versuches, die Probleme auf möglichst einfache Weise zu erklären. —

Einleitung.

Frankenheim[1]) hat schon 1893 darauf hingewiesen, dass man nicht behaupten kann, dass ein reiner Stoff sich fest oder flüssig absetzen wird, je nachdem die Temperatur unterhalb oder oberhalb des Schmelzpunktes dieses Stoffes liegt. So können Phosphor und Schwefel sich aus Lösungen flüssig abscheiden, bei Temperaturen, welche weit

[1]) Pogg. Ann. 39, 380 (1836).

unterhalb des Erstarrungspunktes liegen. Dieselbe Erscheinung ist in einigen Fällen beim Abkühlen von Dämpfen beobachtet worden.

Frankenheim sagt hierüber folgendes:

„Schwerer als aus Auflösungen kann ein Körper aus dem Dampfe flüssig niedergeschlagen werden, wenn die Temperatur unter dem Schmelzpunkt steht. — Jod, welches sehr leicht auch bei gewöhnlicher Temperatur sublimiert, habe ich nur in Kristallen erlangen können. Bei dem Phosphor war jedoch das Resultat entscheidend. Ich brachte ihn auf ein etwas hohlgeschliffenes Glas, legte eine dünne Glasplatte darauf und hielt diese durch verdampfenden Äther auf einer niedrigen Temperatur. Der Phosphordampf, mochte er sich schon in der Luft oder erst auf dem Glase niederschlagen, hatte daher nirgends eine höhere Temperatur als die des Zimmers, etwa 20·5° erlangt, und dennoch bildete er zwar kleine, aber deutliche Tropfen auf der Glasplatte. Der flüssige Aggregatzustand greift daher weit in den festen hinein. Während dieser die Temperatur des Schmelzpunktes nie überschreiten kann[1]), bleibt der Körper nicht nur in niedriger Temperatur flüssig, sondern er wird es auch, wenn er durch Abkühlung des Dampfes oder durch chemisch wirksame Mittel ausgeschieden wird."

Eine Erscheinung, welche sich bei den hier besprochenen direkt anschliesst und von mehrern Forschern beobachtet wurde, besteht hierin, dass aus einer übersättigten Lösung, aus welcher verschiedene Stoffe kristallisieren können, der meist Lösliche oft am ersten auskristallisiert. — Eine andere eigentümliche Erscheinung, welche mit der vorigen in Zusammenhang gebracht wurde, ist folgende: Haben wir eine Lösung von HgJ_2 in Methylalkohol, dann scheidet sich, wie Bancroft[2]) beschreibt, bei Zufügung von Wasser bei der gewöhnlichen Temperatur die gelbe Modifikation aus, welche die metastabile und deshalb die mehr lösliche ist, während die rote Form unter diesen Umständen die stabile und weniger lösliche ist. — In bezug auf dieses Verhalten sagt Bancroft: „Es scheint, als wenn man die Verallgemeinerung machen könnte, dass bei plötzlicher Fällung die weniger beständige Form die zuerst erscheinende ist."

Von den Beobachtungen Frankenheims ausgehend, zeigte Ostwald[3]), dass ähnliche Erscheinungen sich auch dann konstatieren lassen, wenn die Änderung des Aggregatzustandes von einem chemischen Prozess begleitet ist.

---

[1]) Heute wissen wir, dass diese Aussage nicht richtig ist.

[2]) Journ. Physik. Chemie 1, 142 (1896).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie 22, 306 (1897).

Zuerst weist er auf den Phosphor hin. — Phosphordampf transformiert sich nicht direkt in den stabilen Zustand, den roten Phosphor, sondern anfänglich in die flüssige und darauf in die gelbe Modifikation[1]).

Weiter betont er, dass der Dampf der Cyanursäure bei Kondensation die metastabile Cyansäure gibt, gleichwie aus dem Dampf des Paracyans das metastabile flüssige Cyan entsteht.

Schliesslich zeigt Ostwald, dass man auch bei chemischen Umsetzungen ähnliche Erscheinungen antrifft, welcher Umstand Ostwald zu der Überzeugung führte, dass hieraus ein Gesetz spricht, das er das Gesetz der Umwandlungsstufen nannte und in folgender Weise formulierte: „Beim Verlassen eines unbeständigen Zustandes sucht ein gegebenes chemisches Gebilde nicht den beständigsten Zustand auf, sondern den nächstliegenden, d. h. den (vorübergehend oder dauernd) beständigen, welcher von dem augenblicklichen aus mit dem geringsten Verlust von freier Energie erreicht werden kann."

Anwendung und Ausbreitung der Theorie der Allotropie.

1. In den hier folgenden Betrachtungen werde ich zeigen, dass die Reihenfolge, in welcher die Phasen auftreten, sich aus der Theorie der Allotropie ableiten lässt, zum Teil sofort, und zum Teil nachdem einige neue Betrachtungen über die Bildung der Kerne eingeführt sind, welche das Auftreten neuer Phasen veranlassen. Wir können also zwei Fälle unterscheiden, welche in Kompliziertheit stark voneinander abweichen.

Erstens kann die neue Phase bei langsamer Abkühlung oder bei langsam verlaufenden Prozessen auftreten, und zweitens kann sich eine neue Phase bilden bei plötzlicher Abkühlung eines Dampfes, oder durch Zufügung einer Flüssigkeit zu einer Lösung, wodurch der aufgelöste Stoff plötzlich zur Fällung gelangt. In diesem zweiten Fall, der ohne Zweifel der einfachste ist, können wir von fixieren sprechen. Es ist zweckmässiger, mit dem ersten weniger einfachen Fall anzufangen, und wir wählen als Beispiel das System Phosphor, von welchem in Fig. 1 die Projektion der Dreiphasenstreifen des pseudobinären, und diejenige der Zweiphasenstreifen des unären Systems auf die T, x-Fläche angegeben worden sind.

Zwar ist von mir und meinen Mitarbeitern gefunden worden, dass

[1]) Es war damals noch nicht bekannt, dass es drei feste Modifikationen des Phosphors gibt.

die wirkliche T,x-Projektion etwas anders ist, aber zur Besprechung der hier genannten Erscheinungen ist diese Figur sehr genügend[1]).

Die hier benutzte pseudobinäre Figur besitzt nur diese Eigentümlichkeit, dass sie, ausgenommen das eutektische Vierphasengleichgewicht, zwischen gelben Mischkristallen d, Dampf g, Flüssigkeit c und roten Mischkristallen e, noch ein anderes enthält zwischen Dampf G, Flüssigkeit L, rote Mischkristalle S und violette Mischkristalle S'. Dieses letzte Gleichgewicht musste angenommen werden, wie sofort einleuchtet, um bei binärer Auffassung des Pseudosystems den Übergangspunkt zwischen rotem und violettem Phosphor angeben zu können. — Die Linien bS', bL und bG geben den dreiphasenstreifen für violette Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf an, während Se, Lc und Gg sich auf den Dreiphasenstreifen für rote Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf beziehen. Die Linien $S'r$, So und GG'_4 beziehen sich auf den Dreiphasenstreifen

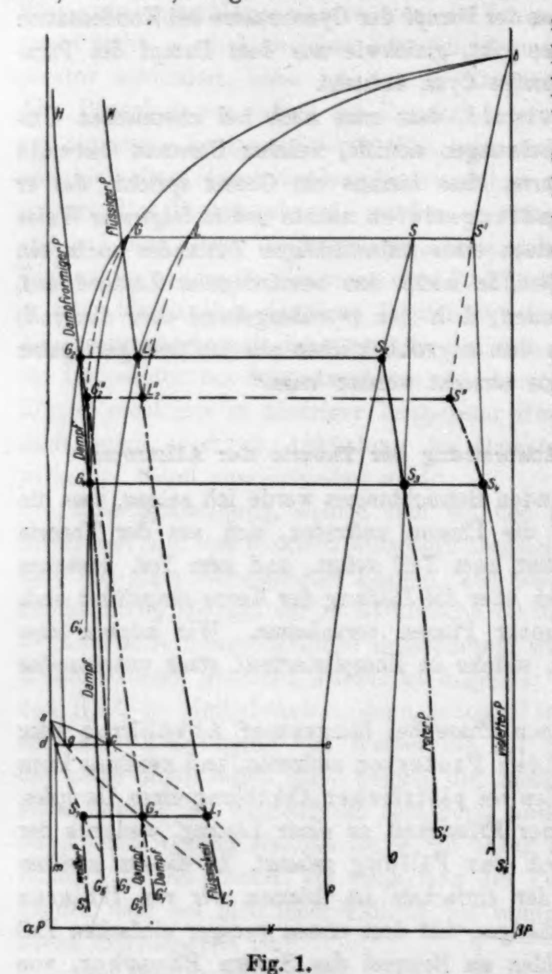


Fig. 1.

für violette Mischkristalle, rote Mischkristalle und Dampf. — Der Dreiphasenstreifen für weisse Mischkristalle, Dampf und Flüssigkeit wird

[1]) Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam 30. Nov. 1912, 753; ebenda 31. Mai 1912, 40. Das Ergebnis der Fortsetzung des Studiums bezüglich des Phosphors, des Quecksiberjodids, und die Resultate der Untersuchungen des Cyans werden in einer folgenden Mitteilung publiziert.

von den Linien ad, ag und ac angegeben, während der Dreiphasenstreifen für weisse Mischkristalle, rote Mischkristalle und Dampf durch die Linie dm, ep und gg_1[1]) angedeutet wird.

Was nun das unäre System anbelangt, so will ich zuerst auf den Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit und Dampf hinweisen, welcher hier von den Linien KL'_1 und HG'_1 angegeben wird. Auf diesen Zweiphasenstreifen befindet sich jede Phase in innerlichem Gleichgewicht, und die stark einseitige Lage an der Seite des α-Phosphors steht mit der Tatsache in Einklang, dass flüssiger und dampfförmiger Phosphor farblos sind. — Ein Stoff ausschliesslich aufgebaut aus absol. αP würde nämlich farblos sein, während ein Stoff, welcher ausschliesslich βP enthielte, violett sein würde.

An der zweiten Stelle will ich auf den Zweiphasenstreifen für die Koexistenz von roter Modifikation und Dampf hinweisen. Diese wird von den Linien S_2S_3' und G_2G_3 angegeben. Auch diese Kurven sind natürlich Linien von innerlichem Gleichgewicht. Dort, wo dieser Zweiphasenstreifen dem soeben genannten Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit und Dampf begegnet, entsteht natürlich ein Dreiphasengleichgewicht zwischen rotem Phorphor S_2, Flüssigkeit L_2' und Dampf G_2. Dieses Dreiphasengleichgewicht, welches bei der Tripelpunktstemperatur der roten Modifikation auftritt, muss also notwendig in der pseudobinären Figur auf dem Dreiphasenstreifen für rote Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf liegen, was die Figur denn auch zeigt.

Bei einer tiefern Temperatur wird der Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit und Dampf zum zweiten Male geschnitten und jetzt durch diejenigen für die violette Modifikation und den koexistierenden Dampf, welche mit den Linien $S''S_4$ und $G_2''G_5$ angedeutet sind. Diese Schneidung liefert das Dreiphasengleichgewicht zwischen violettem Phosphor S'', Flüssigkeit L''_2 und Dampf G''_2, welches in der pseudobinären Fig. auf dem metastabilen Teil des Dreiphasenstreifens für die violetten Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf gelegen ist. — Dieses Dreiphasengleichgewicht ist denn auch metastabil und würde bei der Tripelpunktstemperatur des violetten Phosphors auftreten.

Bei viel niedrigerer Temperatur, nämlich bei ca. 44°, wird der Zweiphasenstreifen für Flüssigkeit und Dampf zum dritten Male geschnitten, und zwar durch denjenigen des weissen Phosphors und des koexistierenden Dampfes, welcher durch die Linien $S_1'S_1$ und $G_2'G_1$ angegeben ist. Dieser Schneidung zufolge tritt das Dreiphasengleichgewicht zwi-

[1]) Diese Linie gg_1 ist in der Fig. 1 einfachheitshalber nicht angegeben worden; sie läuft von g nach unten.

schen weissem Phosphor S_1, Dampf G_1 und Flüssigkeit L_1 auf. — Wie aus der T, x-Figur ersichtlich, liegt dieses Dreiphasengleichgewicht auf dem metastabilen Teil des Dreiphasenstreifens für die weissen Mischkristalle, Flüssigkeit und Dampf. Dieses Dreiphasengleichgewicht ist also auch metastabil und existiert bei der Tripelpunktstemperatur der weissen Modifikation.

Schliesslich zeigt die Figur noch eine Schneidung von zwei Zweiphasenstreifen, welche noch nicht erwähnt wurde, nämlich diejenige der Zweiphasenstreifen für roten Phosphor $S_2 S_3$ und Dampf $G_2 G_3$ und für violetten Phosphor $S'' S_4$ und Dampf $G_2'' G_5$. Durch diese Schneidung entsteht das Dreiphasengleichgewicht für violetten Phosphor S_4, roten Phosphor S_3 und Dampf G_4, welches in der pseudobinären T, x-Figur auf dem Dreiphasenstreifen für violette Mischkristalle, rote Mischkristalle und Dampf gelegen ist. Dieses Dreiphasengleichgewicht tritt auf bei der Übergangstemperatur unter dem Dampfdruck, welcher bei Extrapolation nach Jolibois bei 460° liegen würde und von mir und meinen Mitarbeitern bei direkter Beobachtung bei ca. 450° gefunden wurde.

Zum bessern Verständnis ist in der Fig. 2 die Projektion der Zweiphasenstreifen des unären Systems noch besonders wiedergegeben.

Die Dampfphasen sind mit G, die flüssigen Phasen mit L und die festen Phasen mit S angedeutet. — Wie man aus den Fig. 1 und 2 sieht, sind die verschiedenen Phasen, in welchen der Phosphor vorkommen kann, durch die Lage des innerlichen Gleichgewichts:

$$\alpha P \rightleftarrows \beta P$$

chemisch voneinander verschieden, welcher Umstand für die Reihenfolge in dem Erscheinen neuer Phasen, wie wir sehen werden, von der grössten Bedeutung ist.

2. Um dieses zu zeigen, werde ich mich einer neuen Betrachtungsweise bedienen, welche von Boltzmann herrührt und von Reinganum und speziell von van der Waals weiter ausgearbeitet worden ist.

van der Waals nimmt an, dass in einer Gasphase Scheinassociationen oder Molekelkomplexe vorkommen. Diese Scheinassociationen unterscheiden sich von der gewöhnlichen dadurch, dass die Komplexe aus einer innerhalb enger Grenzen variierenden Molekelzahl bestehen. Eine Scheinassociation, welche im Mittel aus zehn Molekeln besteht, wird z. B. das eine Moment acht und das andere zwölf Molekeln enthalten.

Nun schickt die Theorie der Allotropie voraus, dass jede Phase eines unären Systems im allgemeinen aus verschiedenen Molekelarten besteht, und es schien deshalb notwendig, den Begriff der Scheinassociationen etwas auszudehnen.

Weil ich in den Scheinassociationen eine **Vorbereitung** für die Bildung neuer Phasen sehe, meine ich annehmen zu müssen, dass, wenn das System z. B. aus den Molekelarten α und β besteht, in jeder Phase Molekelgruppen aller möglichen Zusammensetzungen vorkommen. Nennt man diese Gruppen Scheinassociationen, dann sehen wir also,

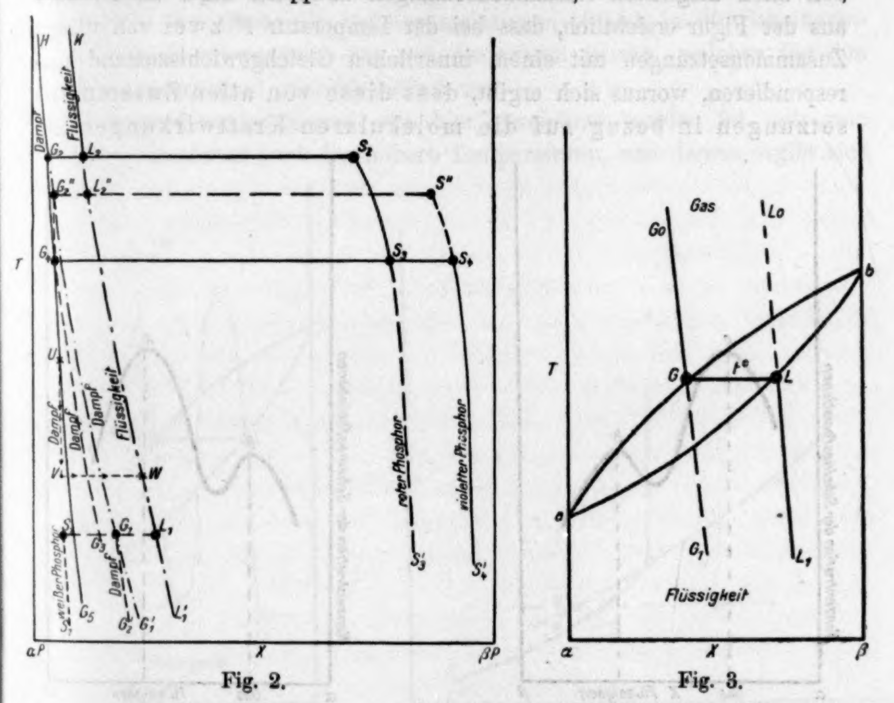


Fig. 2. Fig. 3.

dass unserer Auffassung nach, jeder Scheinassociation eine Zusammensetzung zukommt.

Diese Scheinassociationen sind es meines Erachtens, welche nicht allein bei der Bildung einer Flüssigkeit aus einem Gase eine wichtige Rolle spielen, sondern auch bei der Bildung fester Phasen von der grössten Bedeutung sind.

Betrachten wir zuerst den Fall, dass ein Gas unter konstantem Druck oberhalb des Tripelpunktsdruckes abgekühlt[1]) wird, so bekommen wir meiner Vorstellung nach folgendes: Geben aGb und aLb in Fig. 3 die Dämpfe und Flüssigkeiten an, welche im pseudobinären System miteinander koexistieren, und wird das innerliche Gleichgewicht in der Gasphase durch G_0G und das in der flüssigen Phase durch LL_1 an-

[1]) In den hier folgenden Betrachtungen werden nur die Erscheinungen bei Abkühlung besprochen, weil sie am interessantesten sind.

gegeben, so sagt diese Figur also, dass, unter dem hier angenommenen Druck, der Dampf bei unärem Verhalten sich bei der Temperatur t^0 kondensiert, wobei der Dampf G in die Flüssigkeit L übergeht.

Nun nehme ich an, dass z. B. in dem Dampf G Scheinassociationen von allen möglichen Zusammensetzungen anwesend sind. Es ist aber aus der Figur ersichtlich, dass bei der Temperatur t^0 zwei von diesen Zusammensetzungen mit einem innerlichen Gleichgewichtszustand korrespondieren, woraus sich ergibt, dass diese von allen Zusammensetzungen in bezug auf die molekularen Kraftwirkungen am

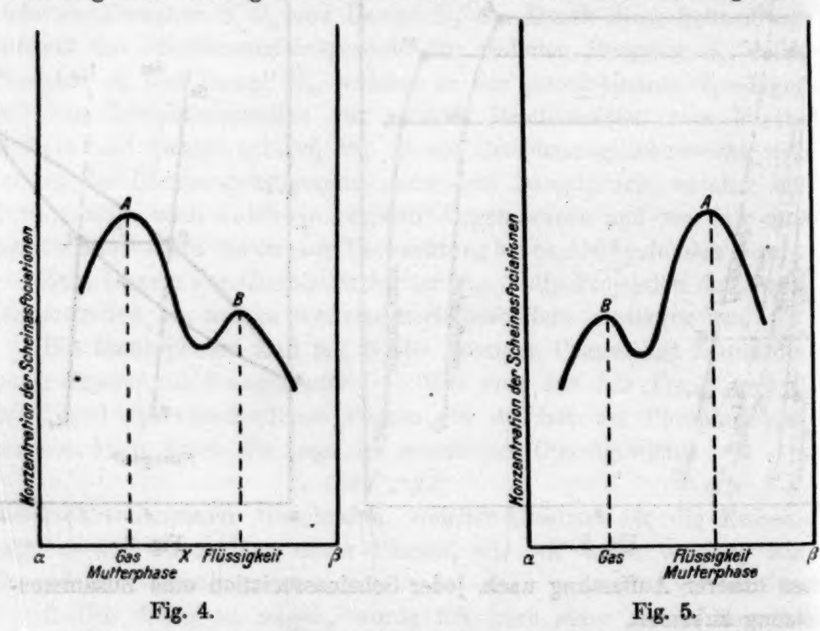


Fig. 4. Fig. 5.

meisten bevorzugt sind. — Hieraus meine ich schliessen zu müssen, dass auch die Scheinassociationen von diesen Zusammensetzungen über alle andern bevorzugt sind.

Stellt man sich daher die Konzentration der Scheinassociationen als Funktion der Zusammensetzung vor, dann lässt sich also eine Kurve mit zwei Maxima erwarten.

Was nun die relative Höhe dieser Maxima anbelangt, so lässt sich auf Grund der Wahrscheinlichkeit erwarten, dass ein Maximum niedriger liegen wird, je nachdem die Zusammensetzung, welche mit diesem Maximum übereinstimmt, mehr von derjenigen der Mutterphase abweicht. Die Konzentration der Scheinassociationen, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen wie die Mutterphase, ist also am grössten.

Drücken wir dieses in der graphischen Darstellung aus, dann bekommen wir folgendes:

In der Figur 4, welche für die Kondensationstemperatur t^0 gilt, liegt das zweite Maximum B eben bei der Konzentration der flüssigen Phase, und es liegt nun auf der Hand, anzunehmen, dass bei der Kondensation des Gases die Scheinassociationen A sich in die Scheinassociationen B umwandeln, bis auf denjenigen Betrag, welcher für den Flüssigkeitszustand charakteristisch ist.

Eine derartige Kurve, wie hier gezeichnet worden ist, gilt nun meines Erachtens auch für höhere Temperaturen, und daraus ergibt sich

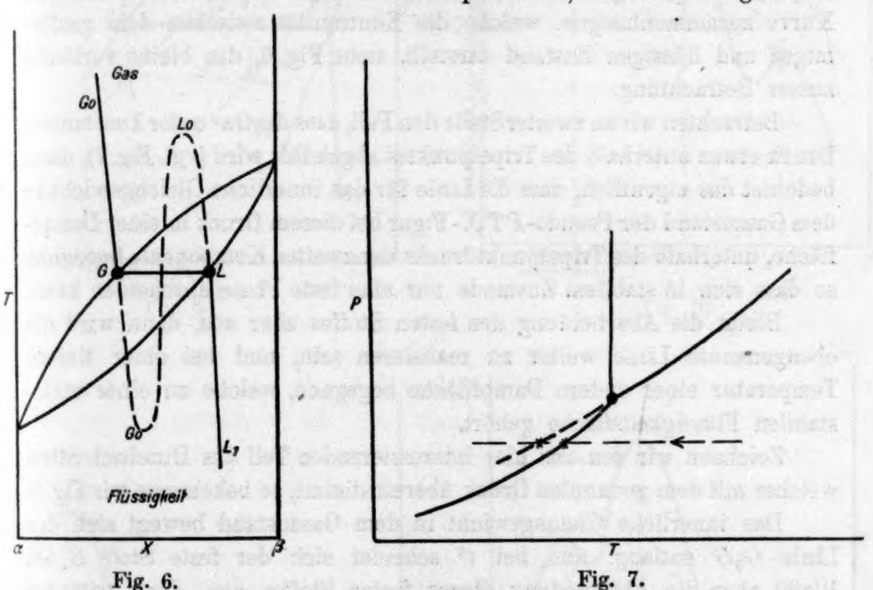


Fig. 6. Fig. 7.

dann, dass sich in einem Gase Zustände vorfinden, welche als eine Vorbereitung für die Bildung einer flüssigen Phase betrachtet werden können. — Die Lage der Maxima verschiebt sich bei Temperaturänderung; die Lage des Maximums A ändert sich mit der Temperatur, weil das innerliche Gleichgewicht in dem Gase sich mit der Temperatur verändert, und da die zwei Maxima ohne Zweifel miteinander zusammenhängen, ändert sich dann auch die Lage des Maximums B[1]).

Tragen wir die Lage des Maximums B bei verschiedenen Temperaturen in der T,x-Darstellung ein, dann bekommen wir die ge-

[1]) Die ganze Linie der Scheinassociationen verschiebt sich bei Temperaturerniedrigung in die Höhe, weil die Bildung der Scheinassociationen, nach der Theorie, beim Sinken der Temperatur zunehmen muss.

strichelte Linie L_0L (Fig. 3). Das Maximum A liegt natürlich auf der Linie G_0G. — Was für die Gasphase gilt, gilt natürlich auch für die flüssige Phase, und so müssen wir dann z. B. annehmen, dass die Linie der Scheinassociationen für die bei t^0 siedende Flüssigkeit L zwei Maxima besitzt, wovon das höchste, A, bei der Zusammensetzung der Flüssigkeit L, und das andere, B, bei der Zusammensetzung des Dampfes G liegt, wie Fig. 5 zeigt.

Bei Temperaturerniedrigung verschiebt das Maximum A sich längs der Linie LL_1 und das Maximum B längs der gestrichelten Linie GG_1 (Fig. 3). Ob diese gestrichelten Linien auf irgendwelche Weise mit der Kurve zusammenhängen, welche die Kontinuität zwischen dem gasförmigen und flüssigen Zustand darstellt, siehe Fig. 6, das bleibt vorläufig ausser Betrachtung.

Betrachten wir an zweiter Stelle den Fall, dass das Gas unter konstantem Druck etwas unterhalb des Tripelpunktes abgekühlt wird (vgl. Fig. 7), dann bedeutet das eigentlich, dass die Linie für das innerliche Gleichgewicht in dem Gaszustand der Pseudo-PTX-Figur bei diesem Druck in einer Dampffläche, unterhalb des Tripelpunktdrucks der zweiten Komponente begegnet, so dass sich in stabilem Zustande nur eine feste Phase abscheiden kann.

Bleibt die Abscheidung des festen Stoffes aber aus, dann wird die obengenannte Linie weiter zu realisieren sein, und bei einer tiefern Temperatur einer andern Dampffläche begegnen, welche zu einer metastabilen Flüssigkeitsfläche gehört.

Zeichnen wir den uns hier interessierenden Teil des Durchschnittes, welcher mit dem genannten Druck übereinstimmt, so bekommen wir Fig. 8.

Das innerliche Gleichgewicht in dem Gaszustand bewegt sich der Linie G_0G entlang, und bei t^0 scheidet sich der feste Stoff S ab. Bleibt aber die Abscheidung dieses festen Stoffes aus, dann tritt bei t_1^0 die Flüssigkeit L auf, welche Phase mit einem andern innerlichen Gleichgewicht übereinstimmt, als der feste Stoff S. Um dieses Verhalten zu erklären, nehmen wir an, dass die Kurve für die Konzentration der Scheinassociationen nicht zwei, sondern d r e i Maxima enthält, und dass das dritte Maximum bei der Temperatur t^0 eben mit der Zusammensetzung der festen Phase S übereinstimmt. Diese Kurve hat dann die Gestalt, welche in Fig. 9 angegeben ist.

Das Maximum A liegt immer bei der Zusammensetzung des innerlichen Gleichgewichts in der Gasphase, B liegt, bei der Kondensationstemperatur, bei der Zusammensetzung der Flüssigkeit L, und C liegt, bei der Sublimationstemperatur t^0, bei der Zusammensetzung der festen Phase S.

3. An der dritten Stelle wenden wir uns zu dem Fall, dass eine

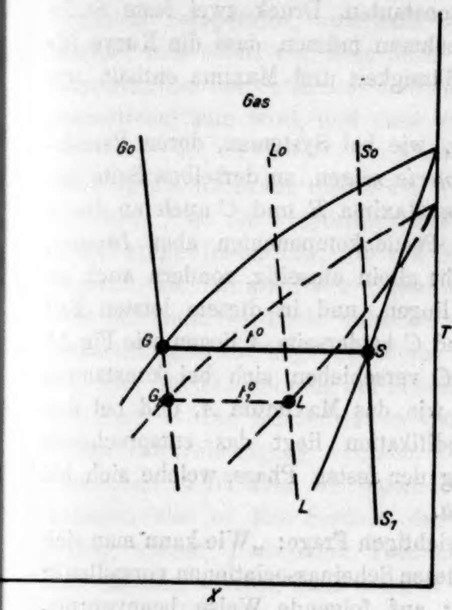


Fig. 8.

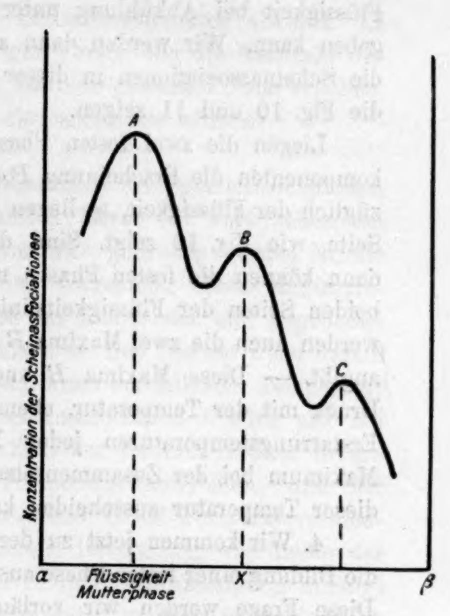


Fig. 10.

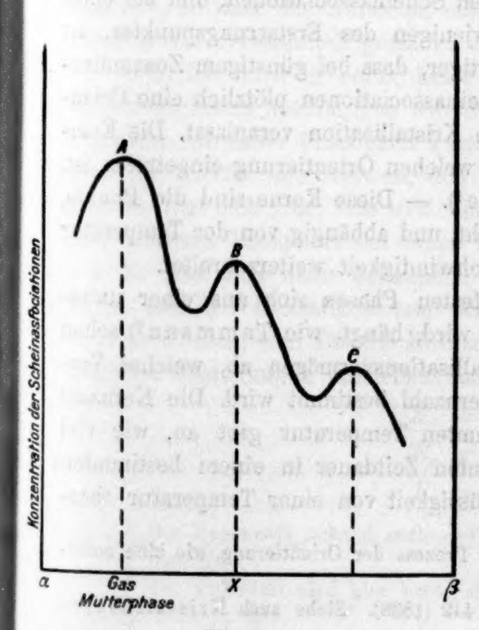


Fig. 9.

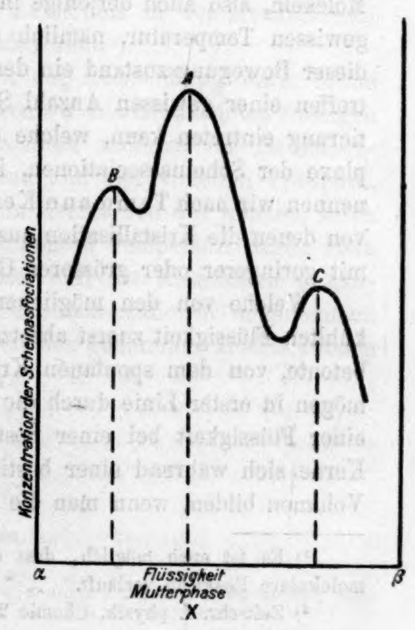


Fig. 11.

Flüssigkeit bei Abkühlung unter konstantem Druck zwei feste Stoffe geben kann. Wir werden dann annehmen müssen, dass die Kurve für die Scheinassociationen in dieser Flüssigkeit drei Maxima enthält, wie die Fig. 10 und 11 zeigen.

Liegen die zwei festen Phasen, wie bei Systemen, deren Pseudokomponenten die Erscheinung *Polymerie* zeigen, an derselben Seite bezüglich der Flüssigkeit, so liegen die Maxima B und C auch an dieser Seite, wie Fig. 10 zeigt. Sind die Pseudokomponenten aber *Isomere*, dann können die festen Phasen nicht allein einseitig, sondern auch an beiden Seiten der Flüssigkeitslinie liegen, und in diesem letzten Fall werden auch die zwei Maxima B und C beiderseits A liegen wie Fig. 11 angibt. — Diese Maxima B und C verschieben sich bei konstantem Druck mit der Temperatur, ebenso wie das Maximum A, und bei den Erstarrungstemperaturen jeder Modifikation liegt das entsprechende Maximum bei der Zusammensetzung der festen Phase, welche sich bei dieser Temperatur ausscheiden kann.

4. Wir kommen jetzt zu der wichtigen Frage: „Wie kann man sich die Bildung einer festen Phase aus diesen Scheinassociationen vorstellen?“ Diese Frage werden wir vorläufig auf folgende Weise beantworten. Bei Temperaturerniedrigung ändert sich der Bewegungszustand der Molekeln, also auch derjenige in den Scheinassociationen, und bei einer gewissen Temperatur, nämlich derjenigen des Erstarrungspunktes, ist dieser Bewegungszustand ein derartiger, dass bei günstigem Zusammentreffen einer gewissen Anzahl Scheinassociationen plötzlich eine Orientierung eintreten kann, welche die Kristallisation veranlasst. Die Komplexe der Scheinassociationen, in welchen Orientierung eingetreten ist, nennen wir nach Tammann Kerne[1]). — Diese Kerne sind die Punkte, von denen die Kristallisation ausgeht, und abhängig von der Temperatur mit geringerer oder grösserer Geschwindigkeit weiterschreitet.

Welche von den möglichen festen Phasen sich aus einer unterkühlten Flüssigkeit zuerst absetzen wird, hängt, wie Tammann[2]) schon betonte, von dem spontanen Kristallisationsvermögen ab, welches Vermögen in erster Linie durch die Kernzahl bestimmt wird. Die Kernzahl einer Flüssigkeit bei einer bestimmten Temperatur gibt an, wie viel Kerne sich während einer bestimmten Zeitdauer in einem bestimmten Volumen bilden, wenn man die Flüssigkeit von einer Temperatur ober-

[1]) Es ist auch möglich, dass der Prozess der Orientierung wie eine monomolekulare Reaktion verläuft.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 442 (1898). Siehe auch Kristallisieren und Schmelzen.

halb des Erstarrungspunktes plötzlich bis zu der obengenannten bestimmten Temperatur, unterhalb des Erstarrungspunktes abkühlt. Es leuchtet nun sofort ein, dass nach obiger Vorstellung die Kernzahl der Konzentration der Scheinassociationen, auf eine gewisse Potenz erhoben, proportional sein wird, und dass wir also schreiben können:

$$K = fC^x,$$

wenn K die Kernzahl, und C die Konzentration der Scheinassociationen bedeutet. f ist ein Proportionalitätsfaktor[1]). Bevor wir weitergehen, sei darauf hingewiesen, dass, wie von Tammann[2]) gefunden worden ist, die Kernzahl als Funktion der Unterkühlung dargestellt, einen Maximumwert bekommt. — Diese Tatsache wird im Lichte der hier gegebenen Betrachtungen auf folgende Weise erklärt. — Die Theorie weist darauf hin, dass die Erscheinung der Scheinassociation bei fallender Temperatur zunimmt. — Die Konzentration der Scheinassociation C wird also bei Temperaturerniedrigung wachsen. Die Zahl der Zusammenstösse in der Zeiteinheit wird aber bei fallender Temperatur abnehmen, und wir kommen also zu dem Schluss, dass, während C bei Temperaturerniedrigung wächst, f abnimmt. Prädominiert C im Anfang, was immer der Fall zu sein scheint, dann wird K bei Temperaturerniedrigung anfangs zunehmen. Der Einfluss der Temperatur auf f ist aber wahrscheinlich sehr gross und wird schliesslich immer vorherrschen, wie bei jeder Reaktion, so dass das Auftreten eines Maximums in der Kernzahl auf diese Weise verständlich gemacht werden kann[3]).

Weil ich mich in erster Linie mit der Abscheidung fester Stoffe aus Flüssigkeiten beschäftigen will, denken wir uns unterkühlten flüssigen Phosphor. In dieser Flüssigkeit kommen unter anderem vor die Scheinassociationen für den weissen, den roten und den violetten Phosphor, und es fragt sich jetzt, was sich von den Kernzahlen des weissen, roten und violetten Phosphors bei einer bestimmten Temperatur sagen lässt.

Es lässt sich dann behaupten, dass, weil die Kernzahlen proportional mit den Konzentrationen der Scheinassociationen angenommen werden können, sich für die Kernzahlen der genannten Modifikationen folgende Beziehungen aufstellen lassen:

$$K_w = f_1 C_w^x$$
$$K_r = f_2 C_r^y$$
$$K_v = f_3 C_v^z$$

---

1) Die Exponente x kann auch $= 1$ sein.

2) Loc. cit.

3) Die Viskosität wird hier natürlich, wie auch Tammann vermutete, eine wichtige Rolle spielen.

wo K_w, K_r und K_v die Kernzahlen bezüglich des weissen, des roten und des violetten Phosphors sind, C_w, C_r und C_v die Konzentrationen ihrer Scheinassociationen. Nun wissen wir, dass alles darauf hinweist, dass der weisse Phosphor dem flüssigen, was seine Zusammensetzung betrifft, sehr nahe liegt, siehe Fig. 1, und dass der violette Phosphor in dieser Hinsicht am stärksten abweicht. — Daraus folgt auf Grund der hier gegebenen Betrachtungen, dass C_w sehr viel grösser ist als C_r und C_v, und dass C_v den kleinsten Wert hat. Was lässt sich nun von den Exponenten x, y und z und den Faktoren f_1, f_2 und f_3 sagen? Von den Exponenten x, y und z lässt sich absolut nichts voraussagen[1]). Anders steht es mit den Faktoren f_1, f_2 und f_3. Der grosse Unterschied zwischen den Zusammensetzungen der verschiedenen festen Formen des Phosphors verursacht einen sehr grossen Unterschied zwischen ihren Erstarrungspunkten. — So liegt z. B. die Erstarrungstemperatur des weissen Phosphors ungefähr 600° unterhalb des Erstarrungspunktes des roten und des violetten Phosphors. — Bedenken wir jetzt, dass die Kernbildung erst bei dem Erstarrungspunkt anfängt, und die Kernzahl bei sinkender Temperatur ein Maximum erreicht, um danach fortwährend abzunehmen, und dass dieses Verhalten auf das Prädominieren der stark abnehmenden Werte von f hinweist, dann lässt sich vermuten, dass f_2 und f_3 bei 44° schon ausserordentlich kleine Werte bekommen haben. Und weil C_r und C_v immer sehr klein sind, werden die Kernzahlen K_r und K_v bei genannter Temperatur wahrscheinlich ebenfalls ausserordentlich klein sein und sich schon lange auf dem mit sinkender Temperatur absteigenden Ast befinden.

Nun müssen wir wohl annehmen, dass wenn die Kernzahl eine gewisse Grenze überschreitet, die Metastabilität der Flüssigkeit so gross wird, dass spontane Kristallisation auftreten kann. Nennen wir diese Kernzahl die kritische, so wird die kritische Kernzahl für die verschiedenen Modifikationen verschieden sein, wenn aber die Kernzahlen weit auseinander liegen, so wird man mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen können, dass diejenige Modifikation, deren Kernzahl am grössten ist, auch am ersten spontan auskristallisieren wird.

Die Kernzahl K_w ist bei 44° Null, so dass bei dieser Temperatur nur von der Kristallisation des roten oder des violetten Phosphors die Rede sein kann. Dass man flüssigen Phosphor bei dieser Temperatur und im Dunkeln eine sehr lange Zeit behalten kann, ohne dass spontane Kristallisation von rotem oder violettem Phosphor eintritt, beweist aber, wie klein K_r und K_v bei dieser Temperatur sind. — Kühlt man nun

[1]) Die Exponenten x, y und z können auch $= 1$ sein.

flüssigen Phosphor immer tiefer unterhalb 44° ab, so leuchtet es ein, dass, weil K_w dabei anfänglich wächst, diese Kernzahl die einzige ist, welche in kurzer Zeit den kritischen Wert erreichen kann, so dass es vollkommen klar ist, dass aus unterkühltem flüssigen Phosphor sich die *weisse* Modifikation spontan abscheidet, also diejenige Form, deren Zusammensetzung der unterkühlten Flüssigkeit am nächsten liegt. — Diese Modifikation ist, von der Flüssigkeit aus, mit dem geringsten Verlust an freier Energie zu erreichen, so dass das Gesetz der Umwandlungsstufen hier bestätigt wird. Es leuchtet aber ein, dass wenn die verschiedenen festen Formen des Phosphors weniger in Zusammensetzung und damit in Erstarrungstemperatur verschieden wären, sehr gut eine andere Reihenfolge hätte auftreten können. Die Theorie der Allotropie führt also zu folgender Umschreibung des Gesetzes der Umwandlungsstufen. Liegen die verschiedenen Modifikationen eines Stoffes, was ihre Zusammensetzung anbelangt, weit auseinander, dann wird sich aus der unterkühlten Flüssigkeit diejenige Modifikation zuerst spontan abscheiden, deren Zusammensetzung denjeniger der Flüssigkeiten am nächsten liegt. — Bei kleinern Unterschieden in der Zusammensetzung werden aber Abweichungen auftreten können. Beim Erhitzen von flüssigem Phosphor auf 300° tritt spontane Kristallisation ein, und dabei bildet sich roter Phosphor, welcher wieder bezüglich des flüssigen Phosphors die nächstliegende Modifikation ist. Auch hier wird das Gesetz der Umwandlungsstufen also bestätigt.

Beschäftigen wir uns noch einige Augenblicke mit dem Phosphor, so ist zu bemerken, dass der weisse Phosphor nach der hier gegebenen Theorie in geringer Konzentration Kerne des roten und des violetten Phosphors enthalten wird. Welche, weil in der festen Phase die Molekularbewegung sehr beschränkt ist, sich nur durch chemische Umwandlung bilden können. — Dass bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln sich weder roter, noch violetter Phosphor bildet, wird in erster Linie der äusserst geringen Konzentration dieser Scheinassociationen zugeschrieben werden müssen. — Nun ist es eine bekannte Tatsache, dass weisser Phosphor sich bei gewöhnlicher Temperatur und im Dunkeln bei Zusatz geringer Mengen Jod wohl in die rote Modifikation umwandelt; bei Temperaturerhöhung sogar in die violette. Auch diese Erscheinung wird im Lichte der Theorie der Allotropie weniger rätselhaft, denn diese Theorie behauptet, dass die Kernbildung von einer chemischen Reaktion begleitet ist. — Sobald sich nämlich ein Kern gebildet hat, welcher eine selbständige Existenz führt, ist, da die feste Phase

eine andere mittlere Zusammensetzung hat, das innerliche Gleichgewicht zerstört, und zu der Wiederherstellung dieses Gleichgewichts ist also eine chemische Umsetzung zwischen den Pseudokomponenten erforderlich. Weil die Bildungsgeschwindigkeit der Scheinassociationen von der Geschwindigkeit dieser Reaktion abhängt, sehen wir also, dass Zufügung eines positiven Katalysators, für die chemische Umsetzung, die Kernzahl vergrössern wird. — Jod haben wir als solch einen positiven Katalysator zu betrachten, und es verursacht also bei gewöhnlicher Temperatur eine genügende Zunahme der Konzentration der Scheinassociationen für den roten Phosphor, so dass dieser anfängt, sich langsam zu bilden. Der rote Phosphor, welcher Scheinassociationen für die violette Modifikation enthalten wird, setzt sich selbst unter Mitwirkung des Katalysators Jod bei gewöhnlicher Temperatur noch sehr langsam um, so dass für diese Umwandlung noch eine Temperaturerhöhung erforderlich ist.

Dass Licht, welches die Bildung des roten Phosphors veranlasst, einen ähnlichen Einfluss ausübt, wird also dadurch erklärt werden müssen, dass Licht gleich wie ein positiver Katalysator die Umsetzung zwischen die Pseudokomponenten beschleunigt.

5. Bis jetzt haben wir uns noch nicht mit dem Dampf beschäftigt, und darum wählen wir jetzt noch ein Beispiel, wobei sich aus dem Dampf eine neue Phase bildet. Setzen wir dazu voraus, dass der bei 300° gesättigte Dampf von rotem oder violettem Phosphor bis zu 60° abgekühlt wird, dann lehrt die Erfahrung, dass wir nicht roten oder violetten, sondern flüssigen Phosphor bekommen. Die Erklärung dieser Tatsache, welche in der Praxis Anwendung findet, ist äusserst einfach. Erstens enthält der Dampf viel mehr Scheinassociationen für die Flüssigkeit als für die festen Phasen, weil die Dampf- und Flüssigkeitsphase wahrscheinlich sehr wenig, und die Dampf- und festen Phasen (roter und violetter *P*) sehr viel in der Zusammensetzung verschieden sind, aber dazu kommt noch, dass für die Bildung von Kernen für die festen Phasen eine Ordnung der Molekularbewegung erforderlich ist, während dieses bei der Bildung der flüssigen Phase nicht der Fall ist. Es sind hier also drei Gründe vorhanden, warum erwartet werden kann, dass die Kondensation stattfindet, bevor sich so viele Kerne für eine feste Phase gebildet haben, dass spontane Kristallisation auftreten kann. Dass auch bei nicht zu tiefen Temperaturen, unterhalb des Erstarrungspunktes von weissem Phosphor, der Phosphordampf bei Abkühlung sich zuerst zur Flüssigkeit kondensiert, beweist, dass, ungeachtet des kleinen Unterschiedes in der Zusammensetzung zwischen Dampf und weissem Phosphor, die eingreifende Veränderung, welche die Ordnung der

Molekularbewegung erfordert, verursacht, dass auch dann die Kondensation bevorzugt ist. — Ob auch bei andern Temperaturen, wobei aus dem Dampf sich augenscheinlich momentan eine feste Modifikation des Phosphors absetzt, die flüssige Phase immer die Zwischenstufe war, ist nicht wahrscheinlich.

6. Während, wie wir gesehen haben, die Erklärung des spontanen Auftretens neuer Phasen bei langsamer Abkühlung weniger einfach ist, so bieten die Erscheinungen, welche bei plötzlicher Abkühlung eintreten, und wobei wir eine *Fixation* bewirken, gar keine Schwierigkeiten, weil sie sich sofort mittels der Theorie der Allotropie, erklären lassen. Es sei hier aber mit Nachdruck betont, dass die oben besprochene Hypothese natürlich auch einen tiefern Blick in den Prozess, bei plötzlicher Abkühlung und Fällung gewährt, aber die Notwendigkeit der Aufstellung dieser Hypothese erwies sich erst bei der Erklärung der Erscheinungen, welche bei langsamem Operieren auftreten. — Wählen wir das zuletzt genannte Beispiel, d. h. setzen wir voraus, dass der bei 300° gesättigte Dampf von violettem Phosphor z. B. plötzlich bis zu 60° abgekühlt wird, dann ist die Bildung des flüssigen Phosphors sofort mittels Fig. 2 zu erklären. Ist der Dampf, welcher bei 300° mit violettem Phosphor koexistiert, in u gelegen, so wird sich bei plötzlicher Abkühlung auf 60° eine dichtere Phase von derselben Zusammensetzung wie diejenige des Dampfes bilden, und diese Phase kann, wie Fig. 1 zeigt, nur eine Flüssigkeit sein. Diese Flüssigkeit, welche durch v angegeben wird und natürlich farblos ist, befindet sich aber nicht in innerlichem Gleichgewicht; das innerliche Gleichgewicht liegt nämlich bei 60° in w. — Sobald sich aber die Flüssigkeit v abgeschieden hat, fängt sie an, sich in innerliches Gleichgewicht zu stellen, wobei sie sich also in die Flüssigkeit w transformiert.

7. Kühlt man den Dampf u plötzlich so tief ab, dass spontan eine feste Phase auftritt[1]), so wird diese feste Phase anfangs die Zusammensetzung des Dampfes u besitzen. — Diese feste Phase, welche natürlich weiss ist, wird sich aber mit einer von der Temperatur abhängigen Geschwindigkeit in innerliches Gleichgewicht stellen und dabei die Linie S_1S_1' erreichen. So sehen wir also, dass das Auftreten von metastabilen Zuständen durch plötzliche Abkühlung der Dämpfe stabiler Modifikationen sich zwanglos und sofort mit der Theorie der Allotropie erklären lässt. Das Gesetz der Umwandlungsstufen können wir in dieser Hinsicht so umschreiben. „Bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes einer stabilen Modifikation scheidet sich eine Flüssigkeit oder die-

[1]) Möglicherweise mit Flüssigkeit als Zwischenstufe.

jenige der möglichen festen Phasen ab, welche, was ihre Zusammensetzung anbelangt, dem Dampf am nächsten liegt.

8. Schreiten wir jetzt zu dem System HgJ_2, dann ist es ein Leichtes, auch hier die beobachteten Erscheinungen zu erklären. Dazu bedienen wir uns wieder der Projektion des Dreiphasenstreifens des Pseudosystems und derjenigen des Zweiphasenstreifens des unären Systems auf der T, x-Fläche, siehe Fig. 12. Die Linien aSb, aLb und aGb geben die Koexistenz von Mischkristallen, Flüssigkeit und Dampf des pseudobinären Systems an[1]). — Auf Grund früherer Beobachtung, welche ich gemeinschaftlich mit Herrn Bokhorst ausführte, wurde auf eine kontinuierliche Mischungsreihe geschlossen, so dass der Übergangspunkt der Existenz einer Entmischung bei niedrigerer Temperatur zugeschrieben werden musste[2]). — Die Entmischung in dem festen Gebiete ist mit der kontinuierlichen Linie S_1KS_2 angegeben, während die mit diesen Mischkristallen koexistierenden Dämpfe auf die Linie $G_3G_1G_2'$[3]) gelegen sind. — Die Koexistenz zwischen Flüssigkeit und Dampf im unären System ist angegeben durch die Linien L_0LL' und G_0GG_0'. Dort, wo dieser Zweiphasenstreifen dem Dreiphasenstreifen des pseudobinären Systems begegnet, tritt im unären System Dreiphasengleichgewicht ein, dessen Phasen hier von den Punkten G, L und S angegeben werden. Unterhalb dieses unären Erstarrungsgleichgewichtes, welches bei der Tripelpunktstemperatur herrscht, koexistieren feste Phasen mit Dampf, welche sich

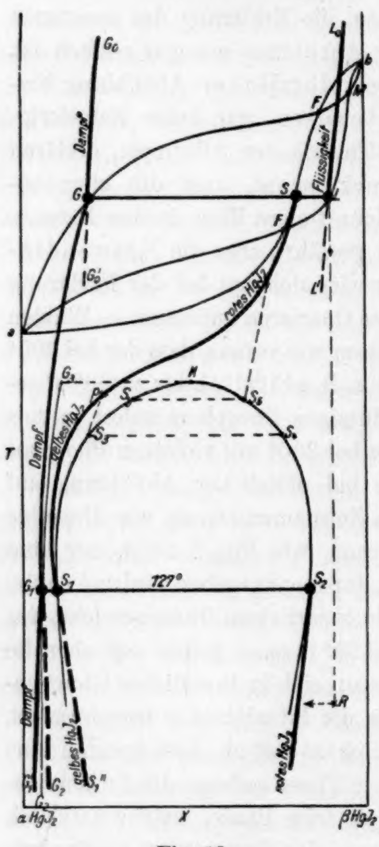


Fig. 12.

[1]) Warum die Schmelzfigur diese Gestalt hat, wird in einer folgenden Mitteilung gezeigt werden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 421 (1911).

[3]) In der Fig. 12 steht aus Versehen G_2 statt G_2.

auf den Linien SS_1S_1'' und GG_1G_2 befinden. — Wie aus der Fig. 12 ersichtlich, begegnet das unäre System dem pseudobinären zum zweiten Male in G_1 und S_1, bei welcher Temperatur wieder Dreiphasengleichgewicht auftritt, zwischen Dampf und zwei Mischkristallen G_1, S_1 und S_2, von welcher S_1 gelb und S_2 rot ist. — Unterhalb der Temperatur dieses Umwandlungsgleichgewichtes (127°) können im stabilen Zustand nur die rote Modifikation und Dampf koexistieren, welche durch die Linien S_2S_2' [1]) und G_1G_1' angedeutet sind.

Eine allgemein bekannte Tatsache ist diese, dass, wenn man HgJ_2 unter Überleiten von CO_2 auf 125° erhitzt und das entweichende Gas auf gewöhnliche Temperatur abkühlt, sich nicht die stabile rote, sondern die metastabile gelbe Modifikation absetzt. — Aus Fig. 12 ersieht man nun sofort, dass der Dampf und die feste gelbe Phase in Zusammensetzung wenig voneinander verschieden sind, während der Dampf und die feste rote Phase sehr verschieden zusammengesetzt sind. Nach der hiergegebenen Theorie wird aus der Dampfphase diejenige Phase entstehen, welche der Dampfphase bezüglich ihrer Zusammensetzung am nächsten liegt, und so gibt diese Figur also eine plausible Erklärung der hier besprochenen Tatsache.

Dass der Dampf von bis zu dem unären Schmelzpunkt erhitzten, und wieder rot gefärbten HgJ_2, bei Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur ebenfalls die metastabile gelbe Modifikation gibt, ist einleuchtend, weil die Dampflinie stark an der α-Seite liegt. — Hierbei verdient aber bemerkt zu werden, dass, wenn man so rasch abkühlt, dass von einer Einstellung des innerlichen Gleichgewichts nicht die Rede sein kann, Fixation stattfindet. In diesem Fall bildet sich aus dem Dampf ein fester Stoff von derselben Zusammensetzung wie der Dampf. — Dieser feste Stoff ist natürlich auch gelb, aber nicht identisch mit der metastabilen unären Modifikation. Der erhaltene gelbe Stoff setzt sich aber wegen seiner grossen Metastabilität um, und verwandelt sich dabei in die unäre metastabile gelbe Form.

9. Betrachten wir jetzt die Erscheinungen, welche bei Lösungen von HgJ_2 in verschiedenen Lösungsmitteln beobachtet worden sind. — In der Einleitung wurde schon auf die von Bancroft beobachtete Erscheinung hingewiesen, dass, wenn man bei der gewöhnlichen Temperatur an methylalkoholischer HgJ_2-Lösung Wasser zufügt, sich anfänglich die metastabile gelbe Modifikation abscheidet, welche sich später

[1]) In der Figur fehlt der Buchstabe S_2'; die hier besprochene Linie ist aber deutlich mit „rotes HgJ_2" angegeben.

in die stabile rote Form umsetzt. — Zur Erklärung dieses Verhaltens fassen wir das System HgJ_2-Lösungsmittel, in Übereinstimmung mit der Theorie der Allotropie, pseudoternär auf. Dazu zeichnen wir in einem gleichseitigen Dreieck, Fig. 13, für eine bestimmte Temperatur (unterhalb des unären Übergangspunkts) und bestimmten Druck, die Löslichkeitsisothermen der gelben und roten Mischkristalle, welch letztere durch die Stücke AU und BV der Linie AB angegeben sind. Diese Löslichkeitsisothermen sind die einander in e schneidenden Kurven ab und cd. Die gelben Mischkristallphasen AU können also mit den Lösungen auf ae koexistieren, während die roten Mischkristallphasen BV mit den

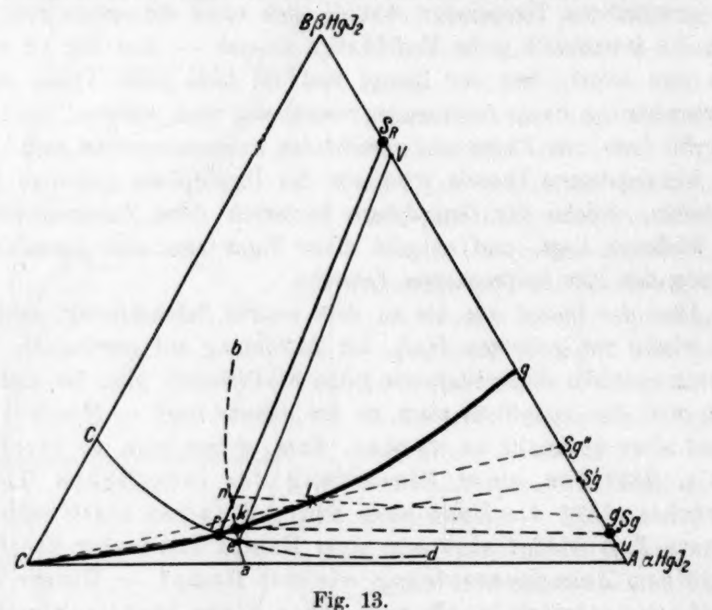


Fig. 13.

Lösungen auf der Linie ce im Gleichgewicht sein können. Nun ist zu bemerken, dass von den genannten Mischkristallphasen sich zwei im innerlichen Gleichgewicht befinden können, nämlich eine rote Mischkristallphase S_R, welche hier stabil ist, und eine gelbe S_G, welche sich im metastabilen innerlichen Gleichgewicht befindet. Nun ist es eine bekannte Tatsache, dass bei Gebrauch von verschiedenen Lösungsmitteln sich immer herausgestellt hat, dass die bei gewöhnlicher Temperatur bezüglich roten HgJ_2 gesättigte Lösung gelb gefärbt ist. Weil wir annehmen müssen, dass sich die Pseudokomponenten $\alpha\, HgJ_2$ und $\beta\, HgJ_2$ auch in Lösungen in Gleichgewicht stellen werden, dürfen wir hieraus schliessen, dass das innerliche Gleichgewicht in der Lösung stark an

der Seite von $\alpha\,HgJ_2$ liegt. — Das innerliche Gleichgewicht zwischen α und $\beta\,HgJ_2$ besteht natürlich auch in ungesättigten und in übersättigten Lösungen, und es fragt sich jetzt, wie das innerliche Gleichgewicht sich mit der Konzentration verschiebt. Weil in meinem Laboratorium gefunden worden ist, dass bei einer höhern Temperatur, bei welcher konzentriertere Lösungen zu erhalten sind, die Farbe mit der Konzentration immer deutlicher rot wird, können wir annehmen, dass das innerliche Gleichgewicht bei zunehmender Konzentration sich mehr nach der Seite von $\beta\,HgJ_2$ verschiebt. In unserer Fig. 13 wird dieses Verhalten durch die Kurve cg angegeben. Diese Kurve schneidet die Löslichkeitsisotherme der roten Mischkristalle in f, woraus sich ergibt, dass f die gesättigte Lösung ist, in welcher α und $\beta\,HgJ_2$ sich im innerlichen Gleichgewicht befinden, so dass f die Lösung sein muss, welche mit rotem HgJ_2 koexistiert, wenn letztere feste Phase im innerlichen Gleichgewicht ist. Obwohl die feste Phase rot ist, ist die Lösung gelb gefärbt, weil das Verhältnis $\frac{\text{konz. } \alpha\,HgJ_2}{\text{konz. } \beta\,HgJ_2}$ in der Lösung sehr gross ist. Es wird jetzt deutlich sein, warum der Schnittpunkt e der Löslichkeitsisothermen so einseitig gezeichnet worden ist.

Die Kurve Cg schneidet in k auch den metastabilen Ast der Löslichkeitsisotherme der gelben Mischkristalle; hieraus lässt sich sofort schliessen, dass k die Lösung ist, welche mit der im innerlichen Gleichgewicht sich befindenden gelben Mischkristallphase S_a koexistiert.

Schreiten wir jetzt zu der von Bancroft genannten Erscheinung, dann ist leicht ersichtlich, dass die Erklärung äusserst einfach ist. Wenn wir nämlich die Lösung f in kaltes Wasser ausschütten, in welcher Flüssigkeit HgJ_2 sehr wenig löslich ist, dann wird sich eine feste Phase ausscheiden, in welcher $\alpha\,HgJ_2$ und $\beta\,HgJ_2$ in demselben Verhältnis vorkommen als in der Lösung. Diesen festen Stoff findet man in der Fig. 13, wenn man durch die Punkte C und f eine gerade Linie legt und diese bis zu der Seite AB verlängert. Dort, wo diese Gerade die Linie AB trifft, S_g', liegt die so erhaltene Phase, welche gelb ist, weil sie überwiegend aus $\alpha\,HgJ_2$ besteht. Dieser feste Zustand ist nicht im innerlichen Gleichgewicht, und ist auch binär metastabil, weil er im heterogenen Gebiete zwischen u und v liegt. Wenn dieser Zustand sich aber unter den gegebenen Umständen rasch in innerliches Gleichgewicht setzen kann, und die Metastabilität bezüglich des binären Systems $\alpha\,HgJ_2 - \beta\,HgJ_2$ nicht zu gross ist, dann wird er sich umwandeln und den nächstliegenden metastabilen innerlichen Gleichgewichtszustand S_g erreichen.

Die hier besprochene Erscheinung war ein schönes Beispiel von Fixation. Ein zweites finden wir in der folgenden Tatsache. Wenn man zu einer Lösung von KJ eine Lösung von $HgCl_2$ zufügt, dann beobachtet man, wenn die Lösungen nicht zu konzentriert sind, dass anfänglich gelbes HgJ_2 gefällt wird, welches sich nach einigen Sekunden in die rote Modifikation transformiert. Nehmen wir an, dass, was ohne Zweifel richtig ist, das HgJ_2, bevor es ausfällt, sich im übersättigten Zustand und im innerlichen Gleichgewicht befand, dann ist die plötzliche Ausscheidung der gelben Form wieder leicht zu erklären.

Wir nehmen für das System $H_2O — HgJ_2$ wieder eine derartige Löslichkeitsfigur an, wie in Fig. 13 gezeichnet worden ist. Die soeben genannte übersättigte Lösung liegt auf der Kurve Cg, und zwar zwischen f und g, nehmen wir an in LT[1]). Tritt nun plötzlich Kristallisation ein, dann wird das innerliche Gleichgewicht, welches in der Lösung zwischen α und $\beta\,HgJ_2$ herrschte, bei der Fällung fixiert, und der erhaltene gelbe feste Stoff S_g'' wird sich nachher in Gleichgewicht setzen und S_g zu erreichen suchen. Weil S_g'' aber zwischen u und v liegt, bedeutet dieses, dass der feste Stoff, sich bei binärem Verhalten, in die rote Phase v und die gelbe Phase u spalten wird. Die rote Phase, welche sich in das stabile innerliche Gleichgewicht S_R umwandelt, wird dann die gelbe Phase impfen, und die ganze feste Masse wird in einigen Sekunden rot sein. — Je weiter S_g'' von S_g entfernt ist, desto grösser ist die Chance, dass Spaltung aufgetreten ist, bevor S_g erreicht ist, und darin liegt dann auch die Erklärung der Tatsache, dass bei Gebrauch von konzentrierten Lösungen sich immer beinahe momentan rotes HgJ_2 abscheidet.

10. Handelt es sich um eine spontane Kristallisation, welche ziemlich langsam verläuft, wie man bei übersättigten Lösungen von HgJ_2 in Nitrobenzol bei Temperaturen unterhalb des Übergangspunkts beobachten kann, und wobei, wenn die Übersättigung gross genug ist, immer die metastabile gelbe Modifikation sich zuerst abscheidet, dann ist die Erklärung eine andere.

Zuvor ist es zweckmässig, darauf hinzuweisen, dass man den Begriff Übersättigung auf zweierlei Weise definieren kann. Nennt man eine Lösung übersättigt bezüglich eines Stoffs, wenn die Lösung, mit diesem Stoff geimpft, denselben ausscheidet, dann liegen in unserer Fig. 13 oberhalb der Linie cd die Lösungen, welche bezüglich der roten Mischkristallphasen übersättigt sind, während rechts von der Linie ab sich die Lösungen befinden, welche übersättigt sind bezüglich

[1]) Die Punkte a und c fallen hier, der enorm kleinen Löslichkeit wegen, praktisch mit C zusammen.

der gelben Mischkristallphasen. — Bei dieser Definition, welche wir hier gebrauchen werden, ist es möglich, dass eine Lösung, welche anfänglich bezüglich B ungesättigt und bezüglich A übersättigt ist, durch Abscheidung von A vorübergehend übersättigt bezüglich B werden kann. Nennt man aber, wie gewöhnlich geschieht und oft am rationellsten ist, eine Lösung übersättigt bezüglich der Stoffe, welche sich abscheiden müssen, um die Lösung in den gesättigten Zustand überzuführen, dann geben die Nodenlinien eu und ev mit den Isothermen ae und ce die Grenzen der verschiedenen Gebiete an.

Denken wir uns jetzt z. B. bei 100° eine ungesättigte Lösung von HgJ_2 in Nitrobenzol, dann liegt diese Lösung in unserer Figur auf der Linie für das innerliche Gleichgewicht Cg, und zwar zwischen C und f. — Setzen wir weiter voraus, dass wir eine Einrichtung getroffen haben, um den Dampf langsam fortzuschaffen, dann wird die Lösung sich immer mehr konzentrieren und sich deshalb der Linie Cg entlang in der Richtung nach g bewegen. — Weil die Konzentration der Scheinassociation von der Totalkonzentration abhängig ist, wird auch die Konzentration der Scheinassociationen dabei wachsen. — Da nun die Kernbildung bei konstanter Temperatur erst bei einer bestimmten Konzentration scheint auftreten zu können, d. h. bei der Sättigungskonzentration, so folgt hieraus, dass die Kernbildnng bei konstanter Temperatur an eine bestimmte Konzentration der betreffenden Scheinassociationen gebunden ist.

Ist die Lösung in f angelangt, dann fängt eben die Bildung von Kernen für die roten Mischkristalle an. Setzen wir jetzt die Verdampfung fort, dann fängt bei k auch die Kernbildung für die gelben Mischkristalle an.

Bei noch weiterer Konzentrierung tritt endlich spontane Kristallisation gelber Mischkristalle ein, welches Verhalten hier erklärt werden soll.

Setzen wir die Kernzahl wieder proportional der Konzentration der Scheinassociationen, dann bekommen wir für die Kernzahlen der roten und gelben Mischkristalle:

$$K_r = f_1 C_r^x$$
$$K_g = f_2 C_g^y$$

Weil nun in jedem Punkt der Gleichgewichtslinie C_g die Konzentration an αHgJ_2 viel grösser ist als an βHgJ_2, wird in jeder Lösung, in welcher α und βHgJ_2 sich in innerlichem Gleichgewicht befinden, die Konzentration der Scheinassociationen, welche in der Zu-

sammensetzung mit gelben Mischkristallen übereinstimmen, viel grösser sein als diejenigen der Scheinassociationen, welche die Bildung roter Mischkristalle veranlassen. In den obenstehenden Formeln ist C_g also viel grösser als C_r.

Von den Faktoren f_1 und f_2 und den Exponenten x und y lässt sich nichts voraussagen, doch das ist auch nicht notwendig, denn jedenfalls lässt sich behaupten, dass, je mehr C_g über C_r überwiegt, es desto wahrscheinlicher ist, dass K_g grösser ist als K_r, und desto eher kann man erwarten, dass die gelben Mischkristalle zuerst spontan auskristallisieren. Die beobachtete Erscheinung ist also mit grosser Wahrscheinlichkeit dem Umstande zuzuschreiben, dass die Löslichkeitsisothermen und die Linie für das innerliche Gleichgewicht zwischen α und $\beta\, HgJ_2$ in Wirklichkeit eine Lage besitzen, wie hier angenommen worden ist. Im Zusammenhang hiermit sei noch bemerkt, dass, wenn die übersättigte Lösung L spontan gelbe Mischkristalle ausscheidet, diese feste Phase auch hier im allgemeinen nicht in innerlichem Gleichgewicht sein wird, wie auch aus der Figur ersichtlich; die ausgeschiedene Phase ist q, während die gelbe Phase, welche sich in innerlichem Gleichgewicht befindet, in S_g gelegen ist[1]). — Sobald sich aber die Phase q gebildet hat, werden Flüssigkeit und fester Stoff anfangen, sich in innerliches Gleichgewicht zu setzen, so dass sich schliesslich die feste Phase in S_g und die koexistierende Lösung k gebildet haben.

11. Wenn die stabilen und metastabilen Körper von ganz anderer Natur sind, z. B. verschiedene Verbindungen derselben Elemente, oder wenn der eine Körper ein Element und der andere eine Verbindung ist, so haben wir augenscheinlich mit Erscheinungen anderer Art zu tun, aber in Wirklichkeit sind sie von den hier besprochenen nicht essentiell verschieden. Um ein Beispiel zu nennen, sei an die Tatsache erinnert, dass Cementit sich absetzen kann aus einer Lösung, welche nicht nur in bezug auf Eisencarbid, sondern auch in bezug auf Graphit übersättigt ist. Die Erklärung ist in vollkommener Übereinstimmung mit den schon besprochenen folgende. Die unterkühlte Flüssigkeit enthält, unter anderem, Scheinassociationen für Cementit und für Graphit. Weil Fe_3C und C in der Zusammensetzung aber sehr verschieden sind, und Cementit der Flüssigkeit am nächsten liegt, wird die Kernzahl für die Cementitphase zuerst den kritischen Wert erreichen, und diese Phase sich also zuerst spontan abscheiden können.

---

[1]) q findet man dort, wo die Linie nL die Seite AB trifft.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, dass die Theorie der Allotropie zu folgenden Schlüssen führt:

1. Bei plötzlicher Abkühlung des Dampfes einer stabilen Modifikation scheidet sich eine Flüssigkeit oder diejenige der möglichen festen Phasen ab, welche, was ihre Zusammensetzung anbelangt, dem Dampf am nächsten liegt.

2. Bei plötzlicher Fällung eines allotropen Stoffes aus einer Lösung erhält man einen festen Stoff von der Zusammensetzung, welche mit dem innerlichen Gleichgewicht in der Lösung übereinstimmt. — Liegt dieses Gleichgewicht stark an der Seite derjenigen Pseudokomponente, welche in der metastabilen Modifikation vorherrscht, so wird der gefällte feste Stoff sich in die metastabile Form transformieren.

Diese Folgerungen lassen sich aus der Theorie der Allotropie sofort ableiten.

Die Erscheinungen, welche bei langsamem Operieren auftreten, sind weniger einfach und bedürfen zur Erklärung einer neuen Hypothese, welche aussagt, dass jede Phase sich auf die Bildung neuer Phasen vorbereitet. Mit Hilfe dieser Hypothese führt die Theorie der Allotropie dann zu folgenden Schlüssen.

3. Liegen die verschiedenen Modifikationen eines Stoffes, was ihre Zusammensetzung anbelangt, weit auseinander, dann wird sich aus der unterkühlten Flüssigkeit diejenige Modifikation zuerst spontan abscheiden, deren Zusammensetzung derjenigen der Flüssigkeit am nächsten liegt.

4. Für die Abscheidung neuer Phasen aus dem Dampf gilt dasselbe.

5. Bei kleinern Unterschieden in der Zusammensetzung werden aber Abweichungen auftreten können.

6. Bei spontaner Kristallisation einer übersättigten Lösung eines allotropen Stoffes wird das Auftreten der metastabilen oder stabilen Modifikation ausschliesslich von dem innerlichen Gleichgewicht in der Lösung bestimmt.

Das Gesetz der Umwandlungsstufen hat hier, soweit es gültig ist, in der Theorie der Allotropie zum ersten Male eine rationelle Erklärung gefunden.

Amsterdam, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität,
17. Mai 1913.

Nochmals das sogenannte Gesetz von Tate.

Von

Dr. **Theodor Lohnstein** (Berlin).

(Eingegangen am 3. 7. 13.)

Als ich vor mehrern Jahren, veranlasst durch eine Veröffentlichung des Herrn Livingston Morgan, meinen kleinen Aufsatz: „Kritische Bemerkungen über das sogenannte Gesetz von Tate", erscheinen liess[1]), glaubte ich nicht, dass ich noch einmal auf den Gegenstand würde zurückkommen müssen, denn ich schmeichelte mir, den von mir als Experimentalforscher hochgeschätzten Gelehrten von der Unhaltbarkeit seines theoretischen Standpunkts überzeugt zu haben. Leider hat jedoch die weitere Folge der von L. Morgan und seinen Schülern über die Grösse von fallenden Tropfen auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials publizierten Arbeiten[2]) gezeigt, dass ich mich mit meiner Annahme geirrt habe; nach wie vor glaubt Morgan infolge unzutreffender Interpretation seiner Zahlenergebnisse, als Verfechter des von der Mehrzahl der Physiker längst aufgegebenen sogenannten Tateschen Gesetzes auftreten zu sollen, und macht dabei nicht einmal den Versuch, sich mit meinen abweichenden, an die allgemeine Kapillaritätslehre anknüpfenden Aufstellungen theoretisch auseinanderzusetzen.

Für die vorliegende Frage kommt aus der Reihe der neuern Arbeiten Morgans vornehmlich die Veröffentlichung VIII in Betracht[3]). Es sind darin die Ergebnisse von Tropfenbestimmungen zusammengestellt, die mit fünf verschiedenen Flüssigkeiten an Abtropfflächen wechselnden Durchmessers ausgeführt wurden, Ergebnisse, die, wie gesagt, den Verfasser in seinem Glauben an die wenigstens annähernde Gültigkeit des Tateschen Gesetzes bestärkt haben. Und doch lässt sich auch aus diesen Versuchsreihen zeigen, dass in der Gleichung:

$$G = 2\pi r\alpha' f = \pi r a^2 \sigma f, \qquad (1)$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 686 (1908).

[2]) Veröffentlicht im Laufe des Jahres 1911 in The Journal of the American Chemical Society **32** und **33**, zum Teil (bis VII) bereits auch in deutscher Übersetzung erschienen in der Zeitschr. f. physik. Chemie.

[3]) a. a. O. **33**, 1060.

in der G das Tropfengewicht, r den Halbmesser der kreisförmigen Abtropffläche, a die Kapillaritätskonstante, σ die Differenz zwischen Flüssigkeits- und Luftdichte und f einen Zahlenfaktor bedeutet, der keine Konstante, wie es dem Tateschen Gesetze zufolge sein sollte, sondern eine von dem Verhältnis $\frac{r}{a}$ abhängige veränderliche Grösse ist, so dass also Gleichung (1) genauer in der Form:

$$G = \pi r a^2 \sigma f\left(\frac{r}{a}\right) \tag{2}$$

zu schreiben wäre.

Wie $f\left(\frac{r}{a}\right)$ zu berechnen ist, habe ich in meinen frühern Arbeiten[1]) ausführlich entwickelt; hier soll nur in abgekürzter Form derjenige Teil der Tabelle für $f\left(\frac{r}{a}\right)$ wiedergegeben werden, der für die mitzuteilenden Berechnungen der Morganschen Versuche gebraucht wird.

Tabelle 1.

x	$f(x)$	x	$f(x)$	x	$f(x)$
0·5	0·66	1·0	0·61	1·5	0·63
0·6	0·64	1·1	0·60	1·6	0·66
0·7	0·64	1·2	0·61	1·7	0·68
0·8	0·63	1·3	0·63	1·8	0·69
0·9	0·63	1·4	0·62	1·9	0·69

Die Versuche des Herrn Livingston Morgan erstrecken sich auf fünf Flüssigkeiten: Benzol, Chinolin, Pyridin, Äther, Tetrachlorkohlenstoff; die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt, in der die Tropfengewichte in Milligrammen angegeben sind. Die Versuchstemperatur betrug 27·8°. (Vgl. Tabelle 2, S. 412.)

Aus jedem einzelnen Tropfengewicht lässt sich, da die Werte von σ bekannt sind, mit Hilfe der Gleichung (2) und der Tabelle 1 für die betreffende Flüssigkeit ein Wert von a berechnen; ist unsere Theorie richtig, so dürfen die sich ergebenden Zahlen für eine und dieselbe Flüssigkeit nur innerhalb der erfahrungsgemäss vorkommenden Fehlergrenzen voneinander abweichen. Zur Vergleichung der mitgeteilten Versuchsergebnisse mit der Theorie kann man aber auch so vorgehen, dass man für jede der Flüssigkeiten einen Mittelwert von a berechnet, mit Hilfe dieses in jeder Versuchsreihe die Werte von $\frac{r}{a}$ aufstellt und mit

[1]) Zuerst in der in den Ann. d. Phys. [4] **20**, 237 (1906) erschienenen Arbeit.

Tabelle 2.

Durchm. d. Tropfenmündg. in mm	Benzol	Chinolin	Pyridin	Äther	Chlor-kohlenstoff
3·05	17·36	28·06	22·70	9·84	15·52
3·93	21·56	34·57	28·32	12·28	19·66
4·00	21·93	35·17	28·81	12·50	20·00
4·51	24·27	38·49	31·81	13·81	22·44
4·70	25·25	—	—	—	23·53
4·98	26·75	42·48	35·14	15·24	25·07
5·31	28·53	—	—	—	27·00
5·50	29·53	46·92	38·76	16·83	28·22
5·69	30·53	48·54	40·07	17·50	29·56
5·85	31·35	49·69	41·20	18·00	30·70
6·20	33·29	52·68	—	—	32·63
6·55	35·35	55·70	46·15	20·66	34·67
6·84	37·16	58·11	48·20	21·74	36·62
7·39	40·75	63·12	52·35	24·01	—
7·86	43·83	67·64	56·08	26·09	—

diesen die Werte der Funktion $f\left(\frac{r}{a}\right)$ einerseits aus dem zugehörigen Tropfengewicht nach Gleichung (2), andererseits aus Tabelle 1 ermittelt. Wir bedienen uns im folgenden dieses zweiten Verfahrens, weil es eine direktere Beantwortung der in Rede stehenden Frage ermöglicht. Die zugrunde gelegten Werte von a wurden gewonnen, indem aus jeder der Versuchsreihen drei Bestimmungen, dem engsten, dem weitesten und einem mittlern Röhrendurchmesser entsprechend, ausgewählt und für jedes der zugehörigen Tropfengewichte die Gleichung (2) numerisch nach a aufgelöst wurde; die Mittelwerte der so erhaltenen drei Zahlen dienten als Grundlage der weitern Rechnung. In dieser Weise erhielten wir folgende Tabellen:

Tabelle 3.

I. Benzol.

$\sigma = 0·870. \quad a = 2·54$ mm.

$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch	$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch
0·60	0·65	0·64	1·12	0·61	0·60
0·77	0·62	0·64	1·15	0·61	0·60
0·79	0·62	0·63	1·22	0·61	0·61
0·89	0·61	0·63	1·29	0·61	0·63
0·93	0·61	0·62	1·35	0·62	0·62
0·98	0·61	0·61	1·46	0·63	0·63
1·06	0·61	0·60	1·55	0·63	0·64
1·08	0·61	0·60			

II. Chinolin.

$\sigma = 1{\cdot}087. \quad a = 2{\cdot}86$ mm.

$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch	$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch
0·53	0·65	0·65	1·02	0·61	0·60
0·69	0·63	0·64	1·09	0·61	0·60
0·70	0·63	0·64	1·15	0·61	0·60
0·79	0·61	0·63	1·20	0·61	0·61
0·87	0·61	0·63	1·29	0·61	0·63
0·96	0·61	0·62	1·38	0·62	0·62
1·00	0·61	0·61			

III. Pyridin.

$\sigma = 0{\cdot}972. \quad a = 2{\cdot}74$ mm.

$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch	$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch
0·56	0·65	0·65	1·04	0·61	0·60
0·72	0·63	0·64	1·07	0·61	0·60
0·73	0·63	0·64	1·19	0·61	0·61
0·82	0·61	0·63	1·25	0·61	0·62
0·91	0·61	0·63	1·35	0·62	0·62
1·00	0·61	0·61	1·43	0·62	0·62

IV. Äther.

$\sigma = 0{\cdot}702. \quad a = 2{\cdot}11$ mm.

$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch	$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch
0·72	0·66	0·64	1·35	0·62	0·62
0·93	0·64	0·62	1·39	0·63	0·62
0·95	0·63	0·62	1·55	0·64	0·65
1·07	0·62	0·60	1·62	0·65	0·66
1·18	0·62	0·61	1·75	0·66	0·69
1·30	0·62	0·63	1·86	0·67	0·69

V. Tetrachlorkohlenstoff,

$\sigma = 1{\cdot}574. \quad a = 1{\cdot}80$ mm.

$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch	$\frac{r}{a}$	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ ber. a. Versuch	$f\left(\frac{r}{a}\right)$ theoretisch
0·85	0·64	0·63	1·53	0·64	0·64
1·09	0·63	0·60	1·58	0·65	0·65
1·11	0·63	0·60	1·63	0·66	0·66
1·26	0·62	0·62	1·73	0·66	0·68
1·31	0·63	0·63	1·82	0·66	0·69
1·38	0·63	0·62	1·91	0·67	0·69
1·48	0·64	0·63			

Im grossen und ganzen zeigen, wie man sieht, die theoretisch berechneten und die aus den Versuchen berechneten Werte von $f\left(\frac{r}{a}\right)$ den gleichen Gang. Die Funktion $f(x)$ hat, wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, bei $x = 1{\cdot}1$ ein ausgesprochenes Minimum mit $f(x) = 0{\cdot}60$; ein Minimum zeigen die Versuchsreihen für Benzol, Chinolin und Pyridin etwa an derselben Stelle mit $f\left(\frac{r}{a}\right) = 0{\cdot}61$, die für Äther mit $f\left(\frac{r}{a}\right) = 0{\cdot}62$ ebenda und die Reihe für Tetrachlorkohlenstoff mit $f\left(\frac{r}{a}\right) = 0{\cdot}62$ bei $\frac{r}{a} = 1{\cdot}26$. Die zahlenmässige Übereinstimmung zwischen Versuchen und Theorie ist allerdings keine hervorragende, insbesondere fällt auf, dass das empirische Minimum von f erheblich weniger ausgeprägt ist als das theoretische; erwägt man aber, dass bei allen messenden Versuchen auf dem Gebiete der Kapillarität von jeher ein gewisses Schwanken der gewonnenen Konstanten beobachtet wurde, und hält dazu noch die besondern Umstände der betrachteten Versuche, so wird man in den vorstehenden Zahlenreihen eine völlig ausreichende Bestätigung unserer Theorie erblicken.

Auch in den Arbeiten Morgans tritt jenes Schwanken in den Werten der Oberflächenspannung zutage, z. B. wenn man die von ihm in der Abhandlung V mitgeteilten Tropfengewichte von Benzol, Chinolin, Tetrachlorkohlenstoff und Pyridin nach der entsprechenden Umrechnung auf gleiche Temperaturen mit den in Abhandlung VIII niedergelegten Zahlen vergleicht; es lassen sich da Differenzen im Betrage von 2—4% der — auf gleiche Durchmesser der Abtropfflächen reduzierten — Tropfengewichte, mithin auch der Kapillaritätskonstanten feststellen. Der von Morgan gemachte Versuch[1]), diese Diskrepanzen dadurch zu eliminieren, dass er nachträglich den direkt gemessenen Durchmesser 5·63 mm mit Hilfe der durch seine Wägungen doch erst zu erweisenden Formel von Tate in 5·50 mm verwandelt und die Zahlen der Abhandlung V mit diesem Durchmesser der Abtropffläche in die Abhandlung VIII überträgt, dürfte der Kritik kaum Stand halten. Es lässt sich somit die Tatsache nicht bestreiten, dass die von Morgan bestimmten Tropfengewichte mit einer gewissen — mit 4% ihres Betrages sicherlich nicht zu hoch veranschlagten — Unsicherheit behaftet sind, eine Unsicherheit, die in der wechselnden Beschaffenheit der zu verschiedenen Zeiten verwendeten Flüssigkeitsproben, noch mehr aber wohl

[1]) Abhandlung VIII. S. 1067.

in den Schwierigkeiten der Versuchsanordnung begründet sein dürfte, die hinter den idealen Voraussetzungen, von denen die mathematische Analyse bei der Herleitung der Gl. (2) notgedrungen ausgehen musste, in jedem Falle erheblich zurückbleiben muss. Diese Voraussetzungen sind: absolut scharfkantige, kreisförmige Begrenzung der Abtropffläche, die überdies genau senkrecht zur Röhrenachse und horizontal gestellt sein muss; aus Symmetriegründen muss ferner die innere Bohrung der Tropfmündung ebenfalls genau kreisförmig und der äussern Kantenlinie konzentrisch sein. Nur bei Erfüllung aller dieser Forderungen lässt sich eine weitgehende Übereinstimmung zwischen Versuchen und Theorie erwarten; dass aber gerade in dieser Hinsicht der Morgansche Apparat noch manches zu wünschen übrig liess, geht aus einzelnen Äusserungen des Verfassers selbst hervor[1]).

Berücksichtigt man alle diese Momente, so wird man einerseits die — sich übrigens nach der positiven und negativen Seite annähernd gleichmässig bewegenden — Abweichungen der experimentell bestimmten von den theoretisch berechneten Werten des Faktors $f\left(\frac{r}{a}\right)$ nicht allzu hoch veranschlagen, andererseits aber zugeben müssen, dass es Morgan nicht gelungen ist, durch seine Bestimmungen die Gültigkeit des Tateschen Tropfengesetzes in seiner alten Form, in der f als ein konstanter Zahlenfaktor angenommen wurde, zu erweisen.

Bis zu einem gewissen Grade ist sich allerdings auch Morgan dieser Tatsache bewusst, denn er behauptet keineswegs die unbeschränkte Gültigkeit des Tateschen Gesetzes, sondern will es im allgemeinen nur für Abtropfflächen von 4·5 bis 5·5 mm Durchmesser angewendet wissen, ja, wenn es für alle fünf von ihm untersuchten Flüssigkeiten gelten soll, schränkt er die Anwendbarkeit der Formel sogar auf den Durchmesser 4·5 (genauer 4·51) mm ein. Heisst das im Grunde nicht die Hinfälligkeit der Tateschen Formel aussprechen? Denn diese Formel sollte ja nach ihrem Urheber für jeden Wert von r gelten, für den überhaupt Tropfenbildung möglich ist. Wozu dann aber noch an der Bezeichnung „Tatesches Gesetz" festhalten, da mit diesem doch etwas von dem Ergebnis der Morganschen Messungen durchaus Verschiedenes behauptet wurde!

Übrigens lassen sich Morgans Resultate schon a priori aus unserer

[1]) z. B. Abhandlung VIII, S. 1064: It is to be remembered here that informately the error in measuring the diameter is not the same in all cases, some tips being sharper as to edge, and more perfectly circular in section than others.

Theorie ableiten. Weil $f\left(\frac{r}{a}\right)$ in der Nähe von $\frac{r}{a} = 1{\cdot}1$ ein Minimum hat, sich also in dieser Gegend am wenigsten ändert, so wird $f\left(\frac{r}{a}\right)$ nahezu konstant sein, wenn $\frac{r}{a}$ sich in der Nähe von 1·1, also etwa zwischen 0·8 und 1·3 bewegt. Da nun ferner für die ersten vier Flüssigkeiten a zwischen 2·1 und 2·86 schwankt, so ergeben sich für $2r$ die entsprechenden Grenzen 4·58 und 5·46 mm. — Verlangt man weiter, dass auch noch für Tetrachlorkohlenstoff mit der kleinen Konstante $a = 1{\cdot}80$ mm $\frac{r}{a}$ innerhalb des genannten Intervalls bleibe, so erhält man für $2r$ die dicht beieinander liegenden Grenzen 4·58 und 4·68 mm.

Fragt man nun nach den Gründen, die Livingston Morgan zu der fehlerhaften Interpretation seiner Versuchsresultate geführt haben, so sind es zwei wesentlich verschiedene Umstände: erstlich das Bestreben, die von Ramsay und Shields modifizierte Eötvössche Temperaturformel für die Kapillaritätskonstante durch eine blosse Änderung des in ihr auftretenden Zahlenfaktors auf die Tropfengewichte zu übertragen, zweitens die Tatsache, dass Morgan es anscheinend versäumt hat, sich mit der mathematischen Theorie der Kapillarität gehörig vertraut zu machen. Der erste Umstand liegt ohne weiteres zutage; wie es denn überhaupt physikalisch-chemische Gesichtspunkte sind, von denen aus Morgan seine ausgedehnten Arbeiten unternommen hat. Aber solche Gesichtspunkte dürfen natürlich nicht dazu führen, im Interesse einer möglichst einfachen Rechnungsweise einer gut begründeten physikalischen Theorie Gewalt anzutun; auch hätte der Autor sich von der alle seine Arbeiten durchziehenden Überschätzung der genannten Formel, der er den Wert eines Dogmas beizulegen scheint, freihalten sollen. Denn diese Formel ist von durchaus empirischem Charakter, was einerseits daraus hervorgeht, dass sie nur für einen Teil der Flüssigkeiten gilt, anderseits daraus, dass sie für die kritische Temperatur anstatt des zu erwartenden Werts Null einen negativen Wert der Kapillaritätskonstante ergibt.

Dass Morgan die theoretische Kapillaritätslehre völlig bei Seite lässt, zeigt sich in der nicht kleinen Zahl unzutreffender Bemerkungen und Behauptungen, mit denen er an sich richtige Beobachtungen begleitet.

Von der in die Augen springenden Tatsache ausgehend, dass die freie Oberfläche eines sich sehr langsam durch Zufluss an einer Röhre

bildenden Tropfens sich von der Oberfläche eines derartigen in Ruhe verharrenden Tropfens nur sehr wenig unterscheidet, also nahezu eine Gleichgewichtsoberfläche darstellt, hatte ich mit Hilfe der bekannten, für die hier in Betracht kommenden Formen massgebenden Differentialgleichung die verschiedenen Gestalten ermittelt, die je nach dem äussern Durchmesser des Ausflussrohrs ein solcher Tropfen bis unmittelbar vor dem Abfallen annehmen kann. Die Arbeit, in der ich diese Ergebnisse mit einer gewissen Ausführlichkeit, sie überdies noch durch Zeichnungen erläuternd, auseinandersetzte, hat Livingston Morgan zwar in einer seiner frühern Arbeiten in eine angehängte Literaturzusammenstellung aufgenommen, ihr Inhalt scheint ihm aber vollständig entgangen zu sein, denn anders lässt es sich doch nicht verstehen, dass er alle von mir aus der Theorie berechneten und beschriebenen Tropfenformen, die also durchaus gesetzmässige Erscheinungen sind, zwar ebenfalls beschreibt, sie aber zugunsten einer ganz willkürlich von ihm als „Normalform" proklamierten Tropfengestalt für „abnorm" erklärt. Als „normal" lässt Morgan nämlich nur die von ihm als Sackform (bag-like profile) bezeichnete Gestalt der Tropfenoberfläche gelten, d. h. diejenige Gestalt, bei der die Meridiankurve längs einer grössern Strecke anscheinend vertikal verläuft und in ihrem untern Abschnitt keine Ausbauchung zeigt. Die analytische Definition dieser Morganschen „Normalform" findet sich bereits in meiner ersten diesem Thema gewidmeten Arbeit; es ist darin gezeigt, dass diese von Morgan fälschlich als Normalform aufgefasste Kurve den Übergang zwischen den von mir definierten Meridiankurven erster und zweiter Art bildet und einem bestimmten Werte des für die Tropfengestalt wesentlichen Parameters h entspricht. Die Kurven erster und zweiter Art gehören den von Morgan als abnorm bezeichneten Formen an; ersteres sind die Kurven ohne vertikale Elemente, letzteres die durch Ausbauchung des untern Teils charakterisierten Formen. Die Übergangsform ist nur zu beobachten, wenn $\frac{r}{a}$ zwischen 0·64 und 0·79 liegt, d. h. nur in einem gewissen mittlern, für jede Flüssigkeit individuellen Bereich der Röhrenweiten. Der Fall $\frac{r}{a} = 0{\cdot}79$ (genauer 0·784) ist der, bei dem die Übergangsform eben erst im Momente des Tropfenabfalls auftritt; näherungsweise ist die Übergangsform natürlich auch noch zu beobachten, wenn $\frac{r}{a}$ etwas grösser als der angegebene Betrag ist.

Aus dem Angeführten dürfte sich das Irrige einer Reihe von Auf-

stellungen Morgans, die ich unten in der Fussnote[1]) zusammengestellt habe, zur Genüge ergeben. Hierauf, trotz meiner früheren Arbeiten über diesen Gegenstand, nochmals etwas ausführlicher einzugehen, schien mir deshalb geboten, weil ich aus den Referaten, die deutsche Zeitschriften über die Arbeiten von Livingston Morgan gebracht haben, den Eindruck gewonnen habe, als ob die Referenten den prinzipiellen Rückschritt, den die theoretischen Aufstellungen des Autors in der vorliegenden Frage bedeuten, ganz übersehen haben, und daher die Gefahr besteht, dass diese falschen Auffassungen wieder in die Lehrbücher übergehen, eine Gefahr, die um so näher liegt, je mehr Beachtung Morgans Arbeiten wegen ihres experimentellen Fleisses voraussichtlich finden werden.

---

[1]) Alle folgenden Stellen finden sich in der Abhandlung VIII:

S. 1070, These 2. On the smaller tips the drop of liquid, instead of rising over the edge of the tip, as might be expected, was found to bulge of the bottom, extending there beyond the continuation of the sides of the tip, thus leading to high results, while on the larger tips, in addition to the loss of the perfect control of the drop, which is first observed, the profile of the drop is found to undergo a change which makes it appear quite different from the normal bag-like one, with its nearly parallel sides, for it converges at the bottom, which causes the drop to break away at a different point, and leads to results which are too high.

S. 1071, These 3, Abs. 2. In other words, it is shown that when the drop profile is not abnormal to the eye, and the control of the drop is perfect, Tate's first law — the weight of a falling drop is proportional to the diameter of the tip from which it falls — holds rigidly.

S. 1065, Z. 6. It will be observed that on the 4·51 mm tip we could expect to obtain comparable results for all liquids, for even quinoline with its large drop volume shows no bulging upon it. We may conclude . . . that Tate's other law . . . holds rigidly between certain definit limits . . . and the only reason that it does not hold for all liquids on all tips is that the bulging of the drop on the smaller tips, and the opposite change of profile on the larger ones, causes the drop . . . to obey laws which are not general . . .

S. 1064, Z. 3. . . . the drop becoming more and more abnormal in shape.

S. 1063, Z. 14. It would seem . . . that the drops of various liquids falling from a tip are only to be compared when the drop profiles are similar; and the drop falls of its own weight alone.

S. 1062, Z. 16 v. u. It is clear here . . . that the results found on a tip upon which the drop bulges cannot be compared with those found on a tip which produces a normal drop . . .

S. 1062, Z. 10 v. o. There was, however no rising of the liquid over the edge. It is probable that with a still smaller tip, the immediate consequence of this formation of a larger mass of liquid at the bottom of the drop would be to force the liquid up and over the edge of the tip, though in these cases no such result was observed.

Heterogene Gleichgewichte in Systemen Schwefeldioxyd-Halogen.

Von

Tetta Polak-van der Goot.

(Dissertation Amsterdam, Oktober 1911.)

(Mit 10 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 28. 6. 13.)

A. Gleichgewichte zwischen Chlor, Schwefeldioxyd und Sulfurylchlorid.

I. Historisches.

Die Bildung des Sulfurylchlorids aus SO_2 und Cl_2 wurde zuerst von Regnault[1]) beobachtet: bei der Einwirkung von Cl_2 auf ein Schwefeldioxyd-Äthylengemisch entstand ein flüssiges Gemisch von SO_2Cl_2 und Äthylenchlorid. Die Wirkung des Äthylens war offenbar eine katalytische: die Vereinigung des SO_2 und Cl_2 konnte nicht auf andere Weise erzielt werden. Später[2]) fand Regnault jedoch, dass sich in einem gasförmigen Cl_2—SO_2-Gemisch, welches während einiger Stunden der Wirkung der Juni-Sonne ausgesetzt worden war, Tröpfchen von SO_2Cl_2 gebildet hatten (ausdrücklich wird erwähnt, dass im September-Sonnenlicht die Erscheinung ausblieb). Zum Teil blieben die Gase unverbunden nebeneinander bestehen, auch nach mehrtägiger Belichtung; ob hierbei die lichtempfindliche Reaktion den Gleichgewichtszustand erreicht hatte, muss dahingestellt bleiben.

Von den weitern Bildungsweisen des SO_2Cl_2 wollen wir folgende erwähnen: Melsens[3]) beobachtete, dass SO_2Cl_2 bei Lichtabschluss gebildet wird durch Einleiten von trocknem Cl_2 und SO_2 in Eisessig, welcher dabei in Chloressigsäuren übergeführt wird (obgleich er sonst bei Lichtabschluss nur sehr langsam von Chlor angegriffen wird).

Ein weiterer Katalysator ist nach Melsens fein verteilte Kohle:

---

[1]) Ann. Chim. Phys. **69**, 170 (1838).

[2]) Ann. Chim. Phys. **71**, 445 (1839).

[3]) Compt. rend. **76**, 92 (1873).

wird dieselbe mit Cl_2 gesättigt und im Dunklen SO_2 hinübergeleitet, so entsteht SO_2Cl_2.

Schulze[1]) fand im Kampfer einen vorzüglichen Katalysator. Die Flüssigkeit, welche sich aus Kampfer durch Absorption von SO_2 bildet, kann beträchtliche Mengen Cl_2 in SO_2Cl_2 umsetzen. Der Kampfer bleibt dabei unverändert, wie man durch Destillation des SO_2Cl_2 und Schütteln des Destillationsrückstandes mit Wasser nachweisen kann (es bleibt hierbei unveränderter Kampfer zurück). Nur bei einem chlorhaltigen Gemisch, das längere Zeit stehen geblieben war, erwies sich der Kampfer als chloriert. Nach Schulze ist die Wirkung des Kampfers maximal bei einer Verdünnung von 1 : 55. Bei Verdünnungen oberhalb 1 : 100 soll die Wirkung völlig ausbleiben.

Diese Darstellungsweise wird in der Technik benutzt, indem man Kampfer in flüssigem SO_2 auflöst und flüssiges Chlor hineinspritzt.

Thomas und Dupuis[2]) erhielten durch blosses Einleiten von SO_2 und Cl_2 in eine stark abgekühlte Röhre eine Flüssigkeit, welche beim Erwärmen nicht mehr vollständig verdampfte, sondern eine schwere Flüssigkeit zurückliess, welche sich als SO_2Cl_2 erwies. Hiermit steht im Widerspruch eine Angabe von Schulze[3]), der unter diesen Umständen keine SO_2Cl_2-Bildung beobachtete. Diese Frage wird auf S. 432 näher erörtert.

Eine wichtige Untersuchung über die Gleichgewichte zwischen SO_2Cl_2 und seinen Dissociationsprodukten im Dampfzustande und bei Lichtabschluss verdanken wir Trautz[4]). Zunächst sei erwähnt, dass der genannte Autor mehrere Substanzen, welche sich eventuell als Katalysator für das Gleichgewicht $SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$ erweisen könnten, auf ihre katalytische Wirksamkeit prüfte, indem er den Einfluss kleiner Mengen derselben auf die Dampfdichte des SO_2Cl_2 bestimmte (Dissociation ist durch verringerte D. D. nachweisbar). Aus diesen Versuchen wird u. a. geschlossen, dass Eisessig keine katalytische Wirkung zeigt, und Kampfer so gut wie keine; eine Tatsache, die jedenfalls erstaunlich erscheint, weil ja die beiden Substanzen sich bei der SO_2Cl_2-Bildung aus SO_2 und Cl_2 sehr wirksam erwiesen. Wahrscheinlich ist dieses negative Resultat den Versuchsbedingungen zuzuschreiben: im flüssigen Zustande habe ich in beiden Fällen eine ausgesprochene katalytische Wirkung konstatiert.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] **24**, 168 (1888).
[2]) Compt. rend. **143**, 282 (1906).
[3]) Loc. cit. Seite 2.
[4]) Z. f. Elektroch. **14**, 271 und 534 (1908).

Nach **Trautz** ist Kohle der einzige brauchbare Katalysator, was jedoch dahin zu verstehen ist, dass infolge unkontrollierbarer Änderungen sich nur 10% der Beobachtungen als brauchbar erwies. Ausserdem wurde nur bei Temperaturen über 100° das Gleichgewicht mit genügender Geschwindigkeit erreicht.

Mit Hilfe dieses Katalysators wurde manometrisch das SO_2Cl_2-Gleichgewicht in homogener Dampfphase bestimmt, indem man das Reaktionsgefäss, welches ein $Cl_2—SO_2$-Gemisch enthielt, und dessen Wände mit Kohlenstaub bedeckt waren, im Dunkeln auf eine bestimmte Temperatur erhitzte, bzw. abkühlte, wodurch das Gleichgewicht von beiden Seiten (Spaltung, bzw. Bildung des SO_2Cl_2) erreicht wurde. Als Resultat ergibt sich eine Reihe von Werten für das Gleichgewicht in der homogenen Dampfphase, für Temperaturen von 102 bis 191°.

Nur bei Gemischen von 50% SO_2 und 50% Cl_2 wurde das Gleichgewicht mit genügender Geschwindigkeit erreicht. Vielleicht wird dieses dem Umstande zuzuschreiben sein, dass die Reaktion nur an der Gefässwand (an der Oberfläche des Katalysators) stattfindet, und deshalb die Diffusion der beiden Komponenten eine bedeutende Rolle spielt und besonders störend wirkt, wenn eine der Komponenten in grösserem Überschusse vorhanden ist. Derselben Tatsache, sowie einer Adsorption der Gase durch die Kohle, ist es wohl zuzuschreiben, dass es nicht gelang, aus den Beobachtungen den Reaktionsverlauf kinetisch zu berechnen.

Auch hat **Trautz** für reines Sulfurylchlorid die Dampfspannungskurve, spez. Wärme und Verdampfungswärme bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, wodurch eine theoretische Berechnung des Dissociationsgrades mit Hilfe der aus dem **Nernst**schen Wärmetheorem abgeleiteten Formeln ermöglicht wird. Da jedoch für die Integrationskonstante dieser Formel zwei sehr verschiedene Werte möglich sind, so können hieraus zwei ziemlich weit auseinander liegende Kurven für die Beziehung zwischen Dissociationsgrad und Temperatur abgeleitet werden, zwischen denen die von **Trautz** experimentell bestimmte Kurve liegt. Inwiefern obigen Formeln praktischer Wert beizulegen ist, wird z. B. ersichtlich aus der Tatsache, dass die Gleichgewichtskonstante für die Dissociation des SO_2Cl_2-Dampfes bei seinem Siedepunkt 69·5° sich daraus zu 0·11, bzw. 4·9 (also einen 40 mal höhern Wert) berechnen lässt. Wenn die Gasgesetze bei dieser Temperatur noch gültig wären, so wäre der Dissociationsgrad danach entweder 47 oder 95%.

Zweck der vorliegenden Arbeit war die Untersuchung heterogener Gleichgewichte im System $Cl_2—SO_2—SO_2Cl_2$ bei niedrigen Tempera-

turen, als Fortsetzung der vorläufigen Bestimmungen von Smits und de Mooy[1]) über die Schmelzkurve des Systems Cl_2—SO_2, welche im vierten Abschnitt weiter behandelt werden sollen.

II. Die Komponenten.

1. Schwefeldioxyd.

Das Schwefeldioxyd wurde aus *Na*-Bisulfit durch Hinzutropfen von Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur erhalten; das Gas wurde durch konz. Schwefelsäure geleitet und mit Hilfe eines Alkohol—Kohlensäurebades im Vorratsgefäss kondensiert. Letzteres bestand aus einer weiten Röhre, an welche eine sehr enge lange Röhre angeschmolzen war, die zum Hinüberdestillieren des SO_2 wiederholt geöffnet und wieder zugeschmolzen werden konnte. Durch fraktionierte Destillation wurde das Schwefeldioxyd weiter gereinigt: das Vorratsgefäss wurde dazu in ein Alkoholbad gestellt, dessen Temperatur etwas oberhalb —10° war (Siedepunkt des SO_2 bei 1 Atm.). Die erste Fraktion wird entfernt, und reines SO_2 destilliert bei dieser Temperatur; das Wasser bleibt im Vorratsgefäss zurück.

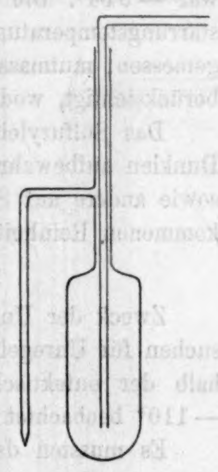
Dieses SO_2 erstarrte bei —75·1° (Beobachtung mit einem später zu beschreibenden Widerstandsthermometer). Der Erstarrungspunkt des SO_2 ist nach Mitchell —79°, Faraday —76·1°, Walden und Centnerszwer[2]) —72·7° und Baume[3]) —72·3°. Obgleich die beiden letztern Werte etwas höher sind als der meinige, glaube ich, dieses nicht einer grössern Reinheit ihres Produktes zuschreiben zu müssen (Walden benutzte „reines, destilliertes" SO_2, und Baume reinigte ebenfalls sein SO_2 durch Kondensation und fraktionierte Destillation), sondern vielmehr einer Differenz in den Angaben der Thermometer. Von Walden und Centnerszwer wurde ein Alkoholthermometer benutzt, das mit einem Normal-Toluolthermometer verglichen worden war, von Baume ein Isopentanthermometer. In den beiden Fällen tritt also die Korrektion für den herausragenden Faden auf, welche von Walden nicht erwähnt, von Baume zwar empirisch bestimmt wurde, bei dieser Temperatur aber einen Betrag von 15° erreicht haben muss, wie sich aus seinen Zahlen ergibt! Bei einem Widerstandsthermometer tritt eine derartige Korrektion nicht auf.

Für die Reinheit meines Präparates spricht wohl der Umstand, dass es innerhalb eines Temperaturtrajektes von nur 0·05° erstarrte.

[1]) Kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam, Juni 1910.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 42, 432 (1903).
[3]) Compt. rend. 148, 1322 (1909).

2. Chlor.

Der zur Herstellung des Chlors verwendete Apparat war ganz aus Glas zusammengesetzt. Das Chlor wurde aus $KMnO_4$ mittels 25%iger Salzsäure entwickelt; durch $KMnO_4$-Lösung (zur Festlegung von HCl) und H_2SO_4 geleitet und im Vorratsgefäss auf anhydrisches $FeCl_3$ (zwecks Zurückhaltung von H_2O und HCl) kondensiert. Die Gestalt des Vorratsgefässes ist aus der Fig. 1 ersichtlich: durch das lange, rechtwinklig umgebogene Seitenrohr konnte das Chlor direkt in das Reaktionsgefäss hinüberdestilliert werden. Ebenso wie das Schwefeldioxyd wurde das Chlor durch fraktionierte Destillation gereinigt; dabei befand sich das Vorratsgefäss in einem Alkoholbade von etwa —30° (Siedepunkt des flüssigen Chlors ist —33°).


Fig. 1.

Dieses Chlor erstarrte bei —100·9° (Beobachtung mit dem Widerstandsthermometer), in guter Übereinstimmung mit andern auf die Wasserstoffskala bezogenen Werten von Olszewski[1] (—102°) und Johnson und Mc Intosh[2] (—101·5°). Der von Boubnoff und Guye[3] gefundene viel höhere Erstarrungspunkt (—94·4°) ist wohl dem Gebrauch eines Pentanthermometers zuzuschreiben.

Beim Erstarren des Chlors trat ein Trajekt von 0·1° nur auf.

3. Sulfurylchlorid.

Zur Herstellung des SO_2Cl_2 wurde nach der von Schulze[4]) angegebenen Methode ein Gemisch von SO_2 und Cl_2 auf Kampfer verflüssigt und das gebildete SO_2Cl_2 wiederholt in einem ganz aus Glas zusammengesetzten Apparat rektifiziert, wodurch ein konstant siedendes Produkt erhalten wurde, das beim Zersetzen mit Wasser eine vollkommen klare Lösung bildete (etwaige Kampferreste hätten sich dabei als weisse Flöckchen bemerklich gemacht). Da es von grosser Bedeutung war, ein vollkommen kampferfreies Produkt zu erhalten (dieser Katalysator hätte ja die Bildung der Dissociationsprodukte veranlasst), so wurde das rektifizierte SO_2Cl_2 noch einige Male durch Ausfrieren ge-

[1]) Monatsh. f. Chemie 5, 127 (1884).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. 31, 1138 (1909).
[3]) Journ. Chim. Phys. 9, 312 (1911).
[4]) Loc. cit. S. 420.

reinigt. Schliesslich wurde ein Produkt erhalten, das einen Erstarrungstrajekt von nur 0·05° zeigte, was sehr für die Reinheit desselben spricht.

Der Erstarrungspunkt (mit dem Widerstandsthermometer gemessen) war — 54·1°. Die beiläufig von Trautz[1]) auf — 46° bestimmte Erstarrungstemperatur wurde mit einem gewöhnlichen Ligrointhermometer gemessen; mutmasslich wurde der „herausragende Faden“ hierbei nicht berücksichtigt, wodurch sich die Differenz erklären lässt.

Das Sulfurylchlorid wurde in einer zugeschmolzenen Röhre im Dunklen aufbewahrt und blieb so vollkommen farblos. Dieser Umstand, sowie andere auf S. 439 erwähnte, berechtigt zur Annahme der vollkommenen Reinheit.

III. Beschreibung der Methode.

Zweck der Untersuchung war an erster Stelle, eine Erklärung zu suchen für Unregelmässigkeiten, welche Smits und de Mooy[2]) unterhalb der eutektischen Temperatur des Systems Cl_2—SO_2 bei etwa — 110° beobachtet hatten.

Es mussten daher Erstarrungspunkte und Abkühlungskurven bestimmt werden, und dabei mussten die Gemische langsam und gleichmässig bis unterhalb — 110° abgekühlt werden. Letzteres wird nicht erreicht, wenn man, wie es üblich ist, das Gemisch zum Teil in ein mit flüssiger Luft gefülltes Gefäss hineintaucht und es zwecks weiterer Abkühlung langsam tiefer hineinsenkt: die dadurch erzielte Abkühlung ist immer unregelmässig.

Eine langsame, regelmässige und völlig nach Bedarf zu regulierende Abkühlung erhielt ich mit dem in Fig. 2 gezeichneten Apparat, der zum Teil einer von Ruff[3]) beschriebenen Vorrichtung ähnlich ist. Ein Dewarsches Gefäss (im Durchschnitt gezeichnet) ist mit trocknem Petroläther (Siedepunkt 40—60°) gefüllt. Diese Flüssigkeit wird langsam abgekühlt, indem man flüssige Luft durch eine Glasspirale hindurchsaugt, welche gerade in das Gefäss hineinpasst. Diese Spirale konnte bequem aus einem Glasrohre von $\pm$ 3 mm Durchschnitt dargestellt werden; die Benutzung eines allmählich sich erweiternden Rohrs, wie es Ruff angibt, erwies sich als unnötig.

Das eine Ende der Spirale war mit der Wasserstrahlsaugpumpe verbunden, das andere mit einem Glasrohr, das bis auf den Boden eines Vorratsgefässes mit flüssiger Luft reichte. Sämtliche Verbindungsstücke waren mit Watte isoliert; durch vorhergehendes Trocknen wurde die

[1]) Loc. cit. S. 420.
[2]) Loc. cit. S. 422.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 429, 897 (1903).

Bildung von Eiskristallen vorgebeugt. Mittels eines Quetschhahns konnte die Sauggeschwindigkeit und damit die Abkühlungsgeschwindigkeit des Bads beliebig reguliert werden, und so gelang es, die Temperatur während einiger Zeit innerhalb weniger Grade konstant zu erhalten. Bei heftigem Saugen siedet die Luft stossweise und unregelmässig, so dass ein Ventilverschluss erwünscht ist.

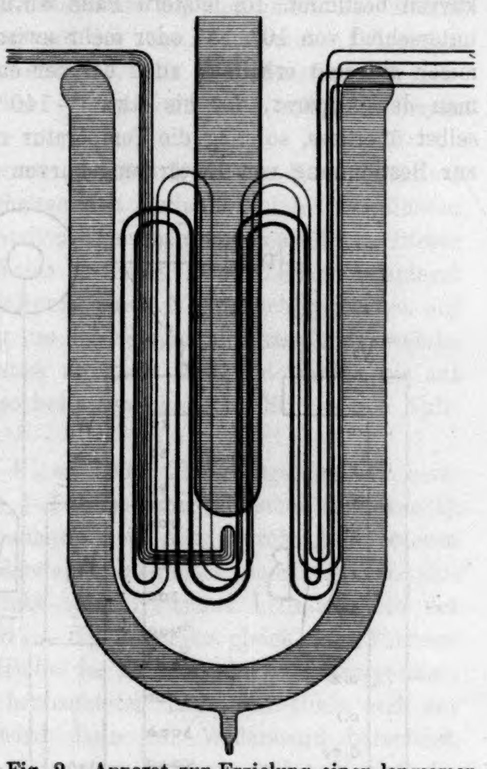


Fig. 2. Apparat zur Erzielung einer langsamen Abkühlung.

Zwischen zwei Biegungen der Spirale fand das Pentanthermometer (in der Figur nicht gezeichnet), das die Temperatur des Bads bis — 135° anzeigte, seinen Platz. Das zu untersuchende Gemisch wurde in einen Luftmantel hineingestellt, der ganz von der Spirale umschlossen war und durch Asbestpapier vor Kontakt mit der Spirale und dadurch erfolgender örtlicher Abkühlung geschützt wurde. Schliesslich befand sich im Bade noch eine von unten rechtwinklig umgebogene Glasröhre, die mit kapillarer Spitze gerade unterhalb des Luftmantels endete; hierdurch wurde trockene Luft hindurchgeblasen, welche bei zweckmässiger Einstellung der Spitze in einer regelmässigen Reihe von Blasen um den Luftmantel aufstieg und so die Flüssigkeit gleichmässig durchmischte.

Bei diesen Versuchen war das Gefäss immer mit Petroläther gefüllt und nicht mit Alkohol, weil letzterer infolge seiner erheblichen Viskosität bald die obengenannte Durchmischung mit Luft unmöglich macht und ausserdem unterhalb — 120° spontan kristallisiert. Bei dieser Temperatur schieden sich aus dem Petroläther noch nicht viel feste Kohlenwasserstoffe ab; bei etwa — 150° erstarrt auch der Petroläther zum grössten Teile, so dass mit Hilfe dieser Methode eine langsame Abkühlung bis etwa — 150° erzielt werden kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass ich bei meinen Versuchen das Bad zuerst mit Hilfe fester Kohlensäure bis auf — 80° abkühlte und dann weiter flüssige Luft hindurchsaugte.

Mit diesem Apparate wurden Erstarrungspunkte und Abkühlungskurven bestimmt. Im letztern Falle wurde ein konstanter Temperaturunterschied von 10°, 15° oder mehr zwischen dem Bade und dem Gemisch aufrecht erhalten, auch bei der eutektischen Erstarrung. Wenn man den Apparat, der bis etwa — 140° abgekühlt worden war, sich selbst überliess, so stieg die Temperatur mit einer Geschwindigkeit, die zur Bestimmung von Erwärmungskurven vorzüglich geeignet war.

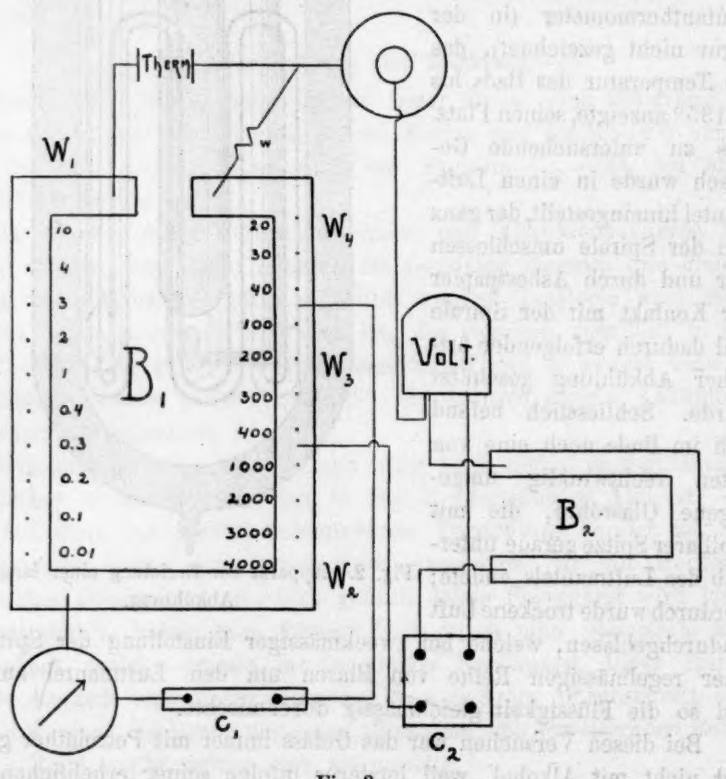


Fig. 3.

Bei diesen thermischen Bestimmungen wurde ein Platinwiderstandsthermometer benutzt, wie es von de Leeuw[1]) ausführlich beschrieben worden ist, und das sich auch bei diesen Versuchen vorzüglich bewährte. Die Versuchsanordnung (Fig. 3) stimmt der Hauptsache nach

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 305 (1911).

mit der von de Leeuw benutzten überein. Der Widerstand des Thermometers wird mittels einer Wheatstoneschen Brücke bestimmt. Die Strecken W_2, W_3, W_4 des kontrollierten Widerstandskastens B_1 bilden drei Äste derselben, der vierte Ast W_1 setzt sich aus dem Thermometerwiderstande und dem Rheostatenwiderstande W_B zusammen. Der Widerstand w kompensierte den Widerstand der zum Thermometer führenden Kupferdrähte und wurde vorher ermittelt. Mit Hilfe beliebiger Widerstände des Kastens B_2 wurde der vom Akkumulator gelieferte Strom abgeschwächt.

Mit dem Kommutator C_2 wurde der Strom ein- und ausgeschaltet, mit C_1 (dessen Ein- und Ausschalten den Nullpunkt nicht beeinflussen durfte) wurde das Auftreten etwaiger Thermoströme kontrolliert. Dieser Nullpunkt wurde auf folgende Weise bestimmt. Der Galvanometerspiegel reflektierte das Bild des Glühkörpers einer Nernstschen Lampe auf eine lange, möglichst kreisförmig um den Spiegel gebogene Skala, welche es ermöglichte, die scharfe Grenze zwischen hell und dunkel bis auf 1 mm abzulesen, und welche also bei ausgeschaltetem Strome den Nullpunkt anzeigte.

Es wurde immer $W_2 = W_3 = 1000$ Ohm eingeschaltet; beim Nullstand ist deshalb $W_4 = W_B +$ Thermometerwiderstand (unbekannt).

Bei einer Temperaturbestimmung soll man durch Ausprobieren $W_4 - W_B$ dem Thermometerwiderstande möglichst gleich machen (damit sich das Bild möglichst dicht beim Nullstand befindet); bei der Bestimmung einer Kurve soll $W_4 - W_B$ ungefähr gleich dem Thermometerwiderstande sein, der der Hälfte des zu beobachtenden Temperaturintervalls entspricht. Aus der beobachteten Lage des Bilds und der sogenannten Empfindlichkeit wird dann der Widerstand berechnet, welcher genau dem Nullstande entspricht, und aus welchem sich der gesuchte Widerstand des Thermometers ergibt.

Die Empfindlichkeit (= die Verschiebung des Lichtstreifens, welche einer Zunahme von W_B um 1 Ohm entspricht) ist abhängig von der Stelle der Skala, wo der Lichtstreifen sich befindet, von der Grösse des Widerstands W_4, und konnte schliesslich durch das Einschalten verschiedener Widerstände des Kastens B_2 beliebig variiert werden. Diese verschiedenen Werte wurden vorher ermittelt.

Zur Eichung des Thermometers nach der Wasserstoffskala wurden, wie von de Leeuw, folgende Fixpunkte benutzt: schmelzendes Eis $= 0^0$; Erstarrungspunkt des Quecksilbers $= -38{\cdot}80^0$; konstante Dreiphasentemperatur eines Kohlensäure—Alkoholgemisches $= -78{\cdot}34^0 + 0{\cdot}2\,(B - 76)$ (wobei zu beachten ist, dass erst nach etwa einer Stunde

die konstante Dreiphasentemperatur erreicht wird, vorher aber die Temperatur niedriger ist), und schliesslich die Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffs $T = -183.04^0 + 0.12\,(B - 76)$. Letzterer war elektrolytisch hergestellt worden, wurde durch erhitzten Platinasbest von Wasserstoff befreit und bis zur konstanten Siedetemperatur fraktioniert. Durch Siedeverzug wird die Beobachtung oft erschwert, wodurch die Genauigkeit kleiner ist als bei den andern Fixpunkten. Obgleich für meinen Fall ein Fixpunkt zwischen -78^0 und -183^0 sehr erwünscht gewesen wäre, so konnte ich doch keinen finden, dessen Wasserstofftemperatur mit genügender Genauigkeit bekannt gewesen wäre.

Bei meinem Thermometer entsprach eine Widerstandsabnahme von 1 Ohm ungefähr einer Temperaturerniedrigung von 3^0. Die Abweichung von dieser geradlinigen Beziehung $T - 3W$ wurde als Ordinate einer Kurve benutzt, deren Abszisse der Widerstand war. Mit dieser Kurve wurde die Temperatur, welche einem beliebigen Widerstande entsprach, ermittelt.

IV. Das System $Cl_2—SO_2$ (im Dunkeln ohne Katalysator).

Die Schmelzkurve dieses Systems musste näher untersucht werden, insbesondere zur Deutung der Unregelmässigkeiten, welche von Smits und de Mooy in den Erwärmungskurven beobachtet worden waren. Diese Untersucher fanden eine Schmelzkurve von sehr asymmetrischer Gestalt (Eutektikum bei 1·5 Mol-% SO_2); an der SO_2-Seite erachten sie die Existenz eines ausgedehnten Mischkristallgebiets wahrscheinlich. Die Kurve, welche im Gebiete des festen Zustands die heterogenen von den homogenen SO_2-reichen Mischkristallen trennt, würde dabei nicht, wie üblich, von der eutektischen Temperatur an fast senkrecht zu tiefern Temperaturen laufen, sondern zuerst (von etwa 45—80 Mol-% SO_2) fast horizontalen Lauf zeigen und erst bei etwa 80% sich nach unten biegen. Letzteres wurde angenommen zur Erklärung eines thermischen Effekts, der bei den Erwärmungskurven für Gemische zwischen 45 und 80% SO_2 etwas unterhalb der eutektischen Temperatur beobachtet wurde, und der hiernach einer Umwandlung von homogenen in heterogene Mischkristalle entspräche.

Die $Cl_2—SO_2$-Gemische wurden in Röhren von derselben Gestalt hergestellt, wie sie beim Aufbewahren des SO_2 benutzt wurden (S. 422); das SO_2 wurde mittels Alkohol—Kohlensäuregemisches hineindestilliert, darauf das flüchtige Chlor mittels flüssiger Luft. Durch Wägen mit der abgezogenen Glasspitze vor und nach dem Hineindestillieren wurden die Mengen der kondensierten Gase ermittelt. Die Zusammensetzung

eines Gemisches wird in Mol-% bis 0·1% angegeben; bei grossem Überschuss einer Komponente ist aber die Genauigkeit etwas kleiner, wie es sich aus folgenden Betrachtungen ergibt. Die Röhre wurde jedesmal bei Zimmertemperatur gewogen. Nachdem sie mit SO_2 versehen worden war, wurde sie zugeschmolzen, während sie sich zu etwa $^1/_3$ im Alkohol—Kohlensäuregemisch (— 78°) befand; nach dem Hinzufügen des Chlors befand sie sich ebenso in flüssiger Luft (— 180°). Die in der Röhre befindliche Luft, welche mitgewogen wird, hatte im untern Teile der Röhre zuerst also eine Temperatur von etwa 18°, darauf — 78° und schliesslich — 180°. Die Röhre enthielt daher nach jeder Füllung eine grössere Luftmenge, wodurch die SO_2-Menge, wie auch die Cl_2-Menge zu hoch geschätzt wurde. Die Grösse dieser Korrektion kann nicht genau angegeben werden, weil die Temperatur der Luft in der ganzen Röhre unbekannt ist. Durch angenäherte Berechnung findet man, wenn es sich um einen Temperaturschied von 100°, ausschliesslich im untern Drittel der Röhre handelt (etwa 20 ccm, die sich in der Kältemischung befanden), einen Fehler von etwa 10 mg, also bei einer Totalmenge von 6—8 g etwa 0·1—0·2 Gewichtsprozent, sowohl für SO_2 wie für Cl_2. Es ist klar, dass bei gleichen Mengen von SO_2 und Cl_2 diese Korrektion keinen Einfluss hat, dass sie aber bei grossem Überschuss einer Komponente als Fehler auftritt.

Bei allen Manipulationen war das Tageslicht vollkommen abgeschlossen; auch das Licht einer kleinen elektrischen, mit rotem Glas versehenen Lampe wurde noch möglichst abgeblendet. Die Röhren wurden gleich nach der Füllung in schwarzes Papier eingewickelt und so im Dunkeln aufbewahrt, bis der Schmelzpunkt bestimmt wurde.

Dieses geschah nach dem im vorigen Abschnitt beschriebenen Verfahren; zuerst wurde mit kleiner Empfindlichkeit die ganze Temperaturstrecke untersucht und sodann zur Bestimmung eines Erstarrungspunkts oder „Umwandlungspunkts“ die Empfindlichkeit vergrössert. Jede Bestimmung wurde mindestens zweimal wiederholt. Durch Beobachtung der Temperatur in gleichmässigen Zeitintervallen wurden die Abkühlungskurven erhalten, von denen die Fig. 4 einige zeigt. Der Erstarrungspunkt kann so meistens thermisch sehr leicht bestimmt werden (es tritt nur eine kleine Unterkühlung auf). Bei der Kurve III (Gemisch mit 9·6% SO_2) tritt nur ein schwacher Effekt auf, und bei Gemischen, welche nur wenig mehr SO_2 enthalten als der eutektischen Zusammensetzung entspricht, kann der Anfangserstarrungspunkt wegen der kleinen Menge des abgeschiedenen festen SO_2 nicht mehr thermisch zum Ausdruck kommen. Er musste hier deshalb optisch bestimmt werden (Tem-

peratur des Verschwindens der letzten Kristalle beim langsamen Erwärmen im Weinholdschen Gefäss). Nach dieser Methode wurden jedoch um etwas (wahrscheinlich einige Zehntelgrade) zu hohe Werte erhalten; das war wenigstens der Fall bei einigen Gemischen, bei welchen der Erstarrungspunkt sowohl thermisch wie auch optisch bestimmt werden konnte.

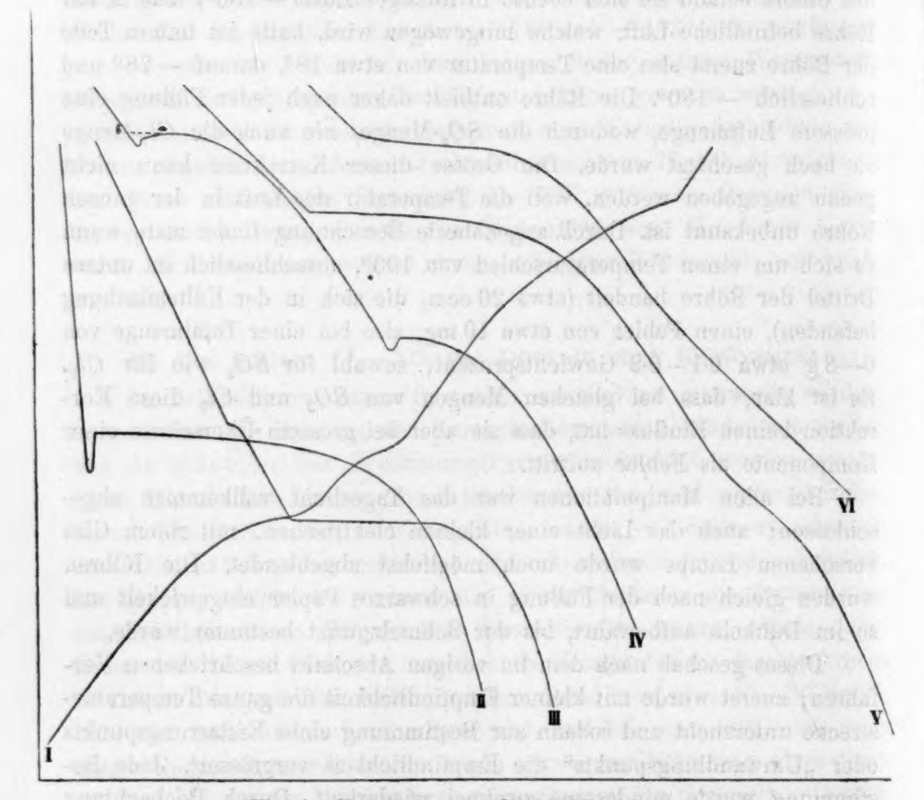


Fig. 4. Erwärmungs- und Abkühlungskurven.

So wurde, mit Gemischen, welche einige Tage bis einige Wochen nach der Herstellung untersucht wurden, eine Erstarrungskurve erhalten, welche fast vollständig zusammenfiel mit der von Smits und de Mooy gefundenen; das Eutektikum trat in einigen Fällen sehr deutlich als horizontaler Teil der Abkühlungskurve auf.

Gemische zwischen 40 und 70% SO_2, welche darauf genauer untersucht wurden zur Feststellung der Mischkristallgebiete, zeigten wirklich einen thermischen Effekt unterhalb der eutektischen Tempe-

ratur, und zwar die SO_2-reichsten Gemische bei den niedrigsten Temperaturen. Dieses trat in den Abkühlungskurven, besonders deutlich aber in den Erwärmungskurven zutage; der Inflexionspunkt, welcher in diesen Kurven auftrat, wurde als „Umwandlungstemperatur" angemerkt. Es ergab sich aber, dass manche Gemische unterhalb dieser Temperatur noch einen zweiten thermischen Effekt aufwiesen, besonders in den Erwärmungskurven (Fig. 4, Kurve I), so dass man geneigt wäre, eine zweite Umwandlung anzunehmen, etwa eine Begrenzung der festen Entmischungsgebiete, also Rückbildung homogener Mischkristalle bei niedriger Temperatur.

Die Erklärung dieser Erscheinungen war aber sehr einfach, als es sich ergab, dass die Gemische SO_2Cl_2 enthielten. Diese Substanz kann, ihrer kleinen Zersetzungsgeschwindigkeit in kaltem Wasser wegen, leicht nachgewiesen werden, indem sie darin als schwere Flüssigkeit zu Boden sinkt. Zuerst wurden die Gemische auf SO_2Cl_2 geprüft durch Ausgiessen in kaltes Wasser (wie es Smits und de Mooy auch taten); dabei wurde niemals SO_2Cl_2 beobachtet. Später erschien es mir erwünscht, in das kalte Cl_2—SO_2-Gemisch langsam Wasser hineinzutropfen, wodurch die Reaktion (Verdampfen des SO_2 und Cl_2) langsam und ohne merkliche Temperatursteigerung von statten geht. Auf diese Weise geprüft, zeigte ein Gemisch mit 45% SO_2, das zwei „Umwandlungspunkte" aufgewiesen hatte, deutlich die Anwesenheit von SO_2Cl_2; es hatten sich 5 bis 10% des ursprünglichen Gemisches vereinigt.

Die kleine Lichtmenge, welche während der thermischen Bestimmungen hinzugetreten war, hatte diese SO_2Cl_2-Bildung nicht veranlasst, denn auch ein Gemisch mit 41% SO_2, das stets im Dunkeln aufbewahrt worden war, zeigte, nachdem im Dunkeln Wasser hinzugefügt wurde, eine merkliche SO_2Cl_2-Reaktion. Die SO_2Cl_2-Bildung findet deshalb auch bei vollkommenem Lichtabschluss statt.

Ein Versuch mit verschiedenen Röhrchen, welche mit einem Gemisch von 50% SO_2 (für die SO_2Cl_2-Bildung besonders geeignet) versehen wurden, und die nach einem Tag und länger auf SO_2Cl_2 geprüft wurden, ergab, dass schon nach einem Tage eine merkliche SO_2Cl_2-Menge vorhanden war, welche bei längerer Zeit auch zunahm. Sogar bei einem Gemische, das gleich nach der Herstellung (im Alkohol-Kohlensäuregemisch) auf SO_2Cl_2 geprüft wurde, konnte es in kleiner Menge nachgewiesen werden.

Dass die SO_2Cl_2-Bildung nicht katalytisch durch das Wasser im Momente des Hinzutropfens verursacht wird, ergibt sich aus folgendem Versuch. Ein Gemisch mit $\pm$ 50% SO_2 wurde dargestellt und darauf

durch Hindurchblasen von trockener Luft bei niedriger Temperatur (von —40 bis 0°) verdampft. Das SO_2 siedet bei —10°, Cl_2 bei —33°, SO_2Cl_2 aber erst bei 69·5°, und muss also auf diese Weise zurückbleiben. Nach dem Verdampfen wurde wirklich beim Hinzufügen von Wasser ein kleiner SO_2Cl_2-Tropfen sichtbar.

Hiermit stimmt die auf S. 420 erwähnte Beobachtung von Thomas und Dupuis, dass flüssiges SO_2 und Cl_2 sich (im diffusen Tageslicht?) teilweise zu SO_2Cl_2 vereinigen, überein. Es ist jetzt klar, dass dieses auch im Dunkeln stattfindet, wobei Spuren von Wasser oder Sauerstoff katalytisch wirken können. Jedenfalls wird auf diese Weise nicht schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht: nach einem Jahr enthielt ein Gemisch von 53% SO_2 und 47% Cl_2 nicht mehr als 20% SO_2Cl_2, eine sehr viel kleinere Menge als dem Gleichgewichte entspricht.

Die Bildung von SO_2Cl_2 war also nicht zu umgehen (die Cl_2—SO_2-Gemische mussten ja bei Zimmertemperatur gewogen werden); es wurde aber möglichst schnell gearbeitet, so dass die thermischen Bestimmungen etwa zwei Stunden nach der Herstellung der Gemische stattfanden. Nachher wurde auf SO_2Cl_2 geprüft (ein quantitativer Nachweis desselben im Cl_2—SO_2-Gemisch ist leider unmöglich). In Gemischen mit 50% und mehr SO_2 war dieses in kleinen Mengen vorhanden; in chlorreichen Gemischen war es nicht nachzuweisen.

Die „zweite Umwandlung" im festen Zustande trat jetzt nicht mehr auf: der früher beobachtete thermische Effekt ist deshalb als Erstarrung des ternären Eutektikums zu deuten. Die Punkte der frühern „ersten Umwandlung" waren lediglich zweite Erstarrungspunkte des

Tabelle 1.

Erstarrungskurve Cl_2—SO_2 (im Dunklen).

Mol-% SO_2	Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt
0	—100·9°	Enderstarrungspunkt
0·7	—101·1	—101·8°
4·7	—100·5	Eutektikum
5·7	— 99·3	—102·3°
9·6	— 95·3	—102·2
24·1	— 89·4	—102·3
29·3	— 88·6	—102·4
32·4	— 88·1	—102·2
38·1	— 87·9	—102·6
54·6	— 86·7	—102·6
70·9	— 84·7	—103·5
83·6	— 82·7	
91·4	— 79·7	
100·0	— 75·2	

ternären Systems $SO_2 - Cl_2 - SO_2Cl_2$; jetzt wurde auch bei SO_2-reichen Gemischen nur eine kleine Erniedrigung der eutektischen Temperatur gefunden.

In der Tabelle 1 finden sich die Werte, welche auf diese Weise bei frischen Gemischen gefunden wurden, und die, mit dem Zeichen • angedeutet, die Schmelzkurve der Fig. 5 ergeben. Das Eutektikum liegt

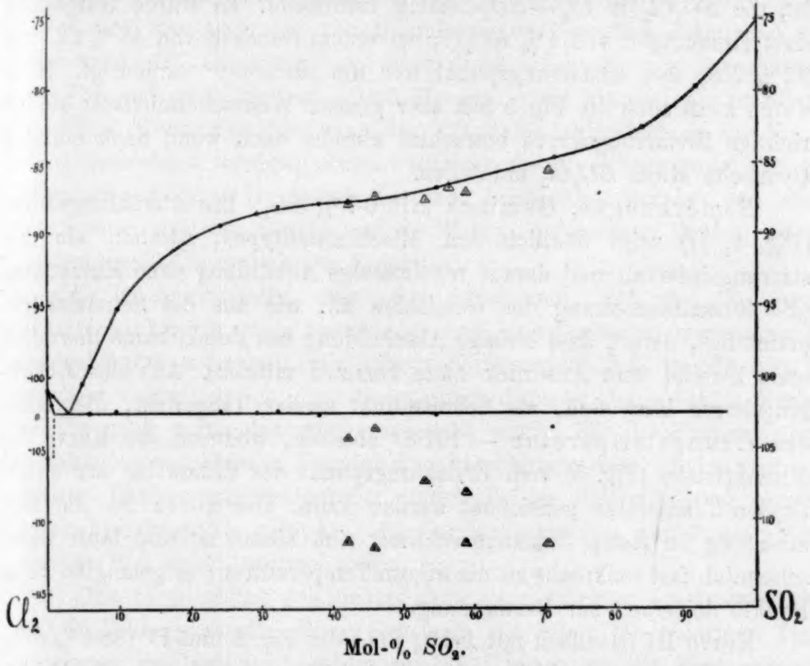


Fig. 5. Erstarrungskurve Cl_2—SO_2. Die mit △ verzeichneten Punkte wurden bei alten Gemischen gefunden.

demnach bei —102·2° und ungefähr 3 % SO_2. Die in der Figur mit △ verzeichneten Punkte stellen Werte dar, welche bei alten Gemischen beobachtet wurden, und die in der Tabelle 2 vereinigt sind.

Tabelle 2.

Mol-% SO_2	Alter	Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt	Dritter Erstarrungspunkt
42·2	7 Wochen	— 88·0°	— 104·1°	— 111·4°
46·0	10 Tage	— 87·4	— 103·5	— 111·8
53·0	± 1 Jahr	— 87·7	— 107·2	—
56·3	6 Wochen	— 86·8	—	—
58·8	9 Wochen	— 87·2	— 107·9	— 111·5
70·3	6 Wochen	— 85·7	—	— 111·6

Wenn der dritte Erstarrungspunkt wirklich ein ternäres Eutektikum ist, so ergibt sich hieraus im Durchschnitt seine Temperatur als **— 111·6**°. Spätere Versuche (S. 440) bestätigen dieses.

Die Anfangserstarrungspunkte der alten Gemische weichen, obgleich sie ungleich alt waren, nur wenig von der richtigen Erstarrungskurve ab, was u. a. der geringen Gefrierpunktserniedrigung zuzuschreiben ist, die SO_2Cl_2 in Cl_2—SO_2-Lösung verursacht. Es wurde festgestellt, dass Hinzufügen von 1 % SO_2Cl_2 bei einem Gemisch von 48 % Cl_2 und 52 % SO_2 den Erstarrungspunkt nur um etwa 0·1° erniedrigt. Hierdurch kann auch die Fig. 5 mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit als die richtige Erstarrungskurve betrachtet werden, auch wenn noch einzelne Gemische etwas SO_2Cl_2 enthielten.

Bemerkungen. Gemisch mit 0·7 % SO_2. Die Abkühlungskurve (Fig. 4, II) zeigt deutlich den Mischkristalltypus, nämlich ein Erstarrungsintervall und darauf regelmässige Abkühlung ohne Eutektikum (die Zusammensetzung des Gemisches ist, wie aus der Schmelzkurve ersichtlich, derart, dass etwaige Abscheidung des Eutektikums thermisch ohne Zweifel zum Ausdruck hätte kommen müssen). Aus der Abkühlungskurve lässt sich, als Schnittpunkt zweier Tangenten, die Enderstarrungstemperatur — 101·8° ableiten, wodurch die Kurve der Mischkristalle (Fig. 5) vom Erstarrungspunkt des Chlors bis zur eutektischen Temperatur gezeichnet werden kann. Die Kurve für die Entmischung im festen Zustande schliesst sich hieran an und läuft wahrscheinlich fast senkrecht zu niedrigern Temperaturen; es gelangten keine Punkte derselben zur Bestimmung.

Kurve III (Gemisch mit 9·6 % SO_2) der Fig. 4 und IV (38·1 % SO_2; das Eutektikum kristallisiert nach Unterkühlung) sind normale Abkühlungskurven.

Kurve V (Gemisch mit 54·6 % SO_2) zeigt bei oberflächlicher Betrachtung Mischkristalltypus (Enderstarrungspunkt anscheinend 89°), was jedoch der Tatsache zuzuschreiben ist, dass die Erstarrungskurve in der Nähe des Inflexionspunkts (— 88°) fast horizontalen Lauf zeigt. Demzufolge scheidet sich bei der Erstarrung zuerst eine beträchtliche Menge SO_2 ab, bis bei etwa — 89° die koexistierende Flüssigkeit derart wird, dass auf einmal die abgeschiedene SO_2-Menge sich stark verringert, wodurch plötzlich schnellere Abkühlung auftritt. Der deutliche thermische Effekt bei der eutektischen Temperatur zeigt auch, dass keine Mischkristalle auftreten. Infolge der kleinen Menge des Eutektikums wird dieser Effekt aber bei SO_2-reichen Gemischen immer schwächer; bei 70·9 % SO_2 trat nun noch eine schwache Biegung in der Erwärmungskurve auf.

Im Gegensatz zur Annahme von Smits und de Mooy dehnt sich das heterogene Gebiet bei der eutektischen Temperatur also jedenfalls weiter als 70 % SO_2 aus. Ob überhaupt noch Mischkristalle an der SO_2-Seite auftreten, konnte nicht festgestellt werden, da ja, wie oben gezeigt wurde, die Abkühlungskurve ohnehin schon den Mischkristalltypus zeigt (Fig. 4, VI, Gemisch mit 83·6 % SO_2). Nur durch Abkühlungskurven, die einen Enderstarrungspunkt oberhalb — 89° zeigten, liesse sich das Auftreten von Mischkristallen beweisen (Gemische mit sehr wenig Cl_2). Es gelang mir aber nicht, solche Kurven zu erhalten; das Vorhandensein kleiner SO_2Cl_2-Mengen wirkt hier ja sehr störend.

Eine Mischkristallkurve an der SO_2-Seite ist deshalb in der Fig. 5 nicht gezeichnet worden; ebensowenig wurde ein Schnittpunkt mit der Entmischungskurve im festen Zustande beobachtet (die bei den alten Gemischen, wie von Smits und de Mooy, gefundenen Punkte, waren ja durch SO_2Cl_2 erniedrigte Eutektika).

Es ist merkwürdig, dass zwei Substanzen, SO_2 und Cl_2, deren Schmelzpunkte nur wenig verschieden sind, eine dermassen asymmetrische Schmelzkurve aufweisen, mit nahezu horizontalem Teil im SO_2-Ast. Es ist nicht wahrscheinlich, dass dieses durch die sehr kleine SO_2Cl_2-Menge, welche noch vorhanden war, verursacht wurde. Für die Existenz eines eventuellen metastabilen Flüssigkeitsentmischungsgebiets (mit oberer kritischer Entmischungstemperatur unterhalb der Schmelzkurve) wurden keine Anhaltspunkte gefunden: die Gemische konnten nur 1° unterkühlt werden und kristallisierten sodann.

Eine Bestimmung der Siedepunktskurven erschien aussichtslos, der SO_2Cl_2-Bildung wegen. Diese Substanz, die schon bei niedrigen Temperaturen gebildet wird, siedet um 100° höher als die Komponenten, und ihr Einfluss wäre deshalb nicht zu vernachlässigen, wie bei der Bestimmung der Erstarrungskurven.

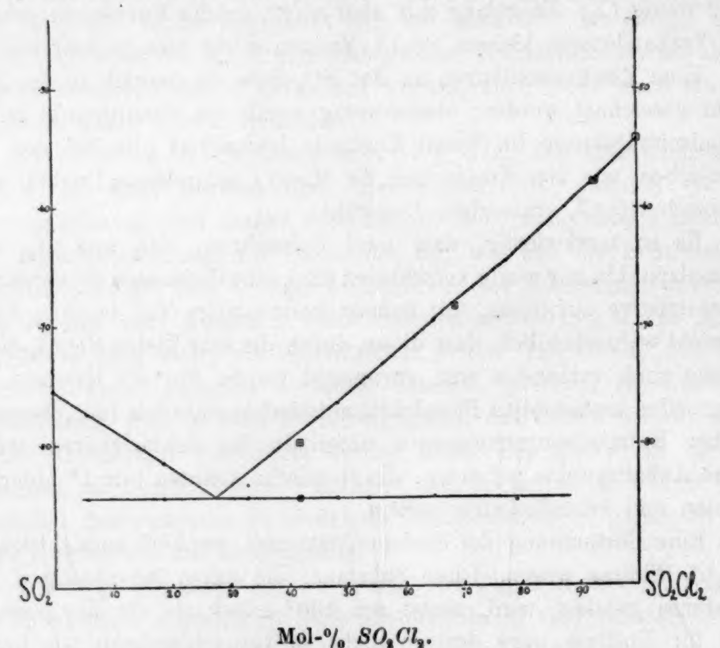
V. Die Erstarrungskurve $SO_2—SO_2Cl_2$.

Weil die Kenntnis der ganzen ternären Schmelzfigur $SO_2—Cl_2—SO_2Cl_2$ für das Studium der Gleichgewichte erwünscht erschien, so wurden zuerst die binären Schmelzkurven bestimmt.

Das System $SO_2—SO_2Cl_2$ wurde sicherheitshalber auch im Dunklen untersucht: das SO_2Cl_2 könnte sich im Licht etwa dissociieren. Bald ergab sich aber, dass im diffusen Tageslicht keine Änderung stattfindet. Zur Herstellung der Gemische wurde SO_2Cl_2 bei Zimmertemperatur in die gewogene Röhre gegossen, vor der Lampe geschlossen, gewogen, dann im Alkohol-Kohlensäuregemisch SO_2 hinzukondensiert und wieder-

um gewogen. Die Erstarrungspunkte wurden bei den SO_2Cl_2-reichen Gemischen zum Teil im CO_2-Alkoholbade bestimmt; die niedrigern Temperaturen wurden mit flüssiger Luft erreicht. Mit Erwärmungskurven (im Weinholdschen Gefäss nach totaler Erstarrung durch flüssige Luft) konnten kleine Mengen des Eutektikums aufgefunden werden.

Die Erstarrungskurve der Fig. 6 wurde aus den Daten der Tabelle 3 konstruiert (die mit □ verzeichneten Punkte werden auf S. 443 behandelt). Sie besteht aus zwei nahezu geraden Ästen, die sich im



Mol-% SO_2Cl_2.

Fig. 6. Erstarrungskurve SO_2—SO_2Cl_2.

Tabelle 3.

Erstarrungskurve SO_2—SO_2Cl_2.

Mol-% SO_2Cl_2	Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt
0	— 75·1°	
5·5	— 77·4	— 84·6°
18·4	— 81·5	— 84·5
33·0	— 83·7	— 84·5
48·3	— 76·4	— 84·5
53·4	— 74·3	— 84·5
64·8	— 69·5	— 84·3
77·3	— 64·4	— 84·9
93·1	— 57·4	
100·0	— 54·1	

Eutektikum bei $-84 \cdot 5^{0}$ und $28 \cdot 5$ Mol-% SO_2Cl_2 schneiden. Bei $93 \cdot 1$ % SO_2Cl_2 konnte das Eutektikum nicht mehr nachgewiesen werden, wahrscheinlich infolge der kleinen Menge; die Gestalt der Abkühlungskurve lässt nicht auf Mischkristalle schliessen.

Hier zeigt also der SO_2-Ast nicht die im System $Cl_2—SO_2$ gefundene eigentümliche Gestalt.

Aus dieser Schmelzkurve lassen sich die unbekannten Schmelzwärmen der Komponenten berechnen, falls dieselben in der Lösung monomolekular sind und sich im festen Zustande rein ausscheiden. Dann ist die Gefrierpunktserniedrigung, welche 1 Mol-% der zweiten Komponente verursacht $\varDelta T = \frac{100}{99} \frac{0 \cdot 02\, T^2}{Q}$ (T = abs. Schmelztemperatur). So findet man für die molekulare Schmelzwärme des SO_2Cl_2 **1936** kal., für SO_2 **2398** kal.

VI. Erstarrungskurve $Cl_2—SO_2Cl_2$.

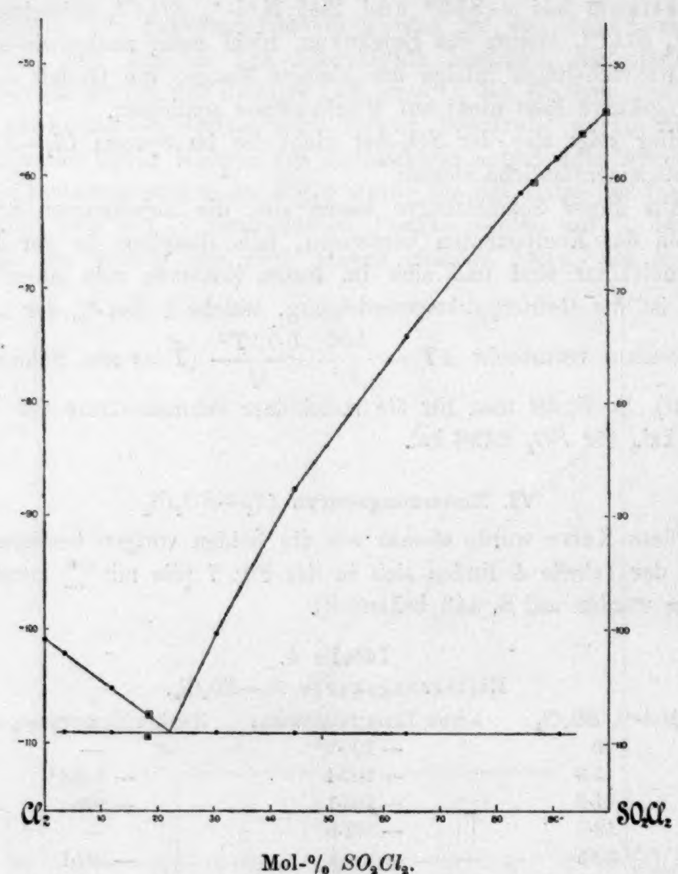
Diese Kurve wurde ebenso wie die beiden vorigen bestimmt; die Daten der Tabelle 4 finden sich in der Fig. 7 (die mit □ versehenen Punkte werden auf S. 443 behandelt).

Tabelle 4.
Erstarrungskurve $Cl_2—SO_2Cl_2$.

Mol-% SO_2Cl_2	Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt
0	— 100·9°	—
3·3	— 102·1	— 109·4°
11·9	— 105·1	— 109·1
18·0	— 107·5	—
30·5	— 100·4	— 109·1
44·1	— 87·7	— 109·2
64·0	— 74·2	— 108·9
84·5	— 61·4	—
91·2	— 58·4	— 109·1
100·0	— 54·1	—

Das Eutektikum findet sich bei $-109 \cdot 1^{0}$ und $22 \cdot 7$ Mol-% SO_2Cl_2. Für Mischkristalle fanden sich keine Anhaltspunkte; das Eutektikum wurde bis $91 \cdot 2$ % nachgewiesen; (beim Gemisch mit $84 \cdot 5$ % war die Röhre gleich nach der Bestimmung des Erstarrungspunkts zerbrochen).

Der Cl_2-Ast ist eine gerade Linie; die molekulare Schmelzwärme des Chlors würde sich daraus (siehe oben) als 1625 kal. ergeben. Der SO_2Cl_2-Ast liefert für die mol. Schmelzwärme des SO_2Cl_2 2074 kal., also in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Werte 1936 aus der Schmelzkurve $SO_2—SO_2Cl_2$.



Mol-% SO_2Cl_2.

Fig. 7. Erstarrungskurve Cl_2—SO_2Cl_2.

VII. Das ternäre System Cl_2—SO_2—SO_2Cl_2.

Die ternäre Erstarrungsfigur wurde nicht vollständig bestimmt. Es wurden nur die drei Erstarrungspunkte einiger Gemische beobachtet; eine Trennung und Analyse der festen und flüssigen Phasen war nicht möglich. Dennoch kann aus den beobachteten Erscheinungen ziemlich genau auf die Lage der eutektischen Kurven usw. geschlossen werden.

Bei der Herstellung der Gemische wurden nacheinander im Dunkeln SO_2Cl_2, SO_2 und Cl_2 hinzugegeben, gewogen und gleich darauf das Gemisch untersucht. Angenommen wurde, dass SO_2 und Cl_2 sich hierin nicht vereinigten. Spurenweise im SO_2Cl_2 vorhandener Kampfer hätte die Vereinigung verursachen können; Gemische mit kleinen Chlor-

mengen behielten aber auch nach längerer Zeit ihre gelbe Farbe bei, so dass das SO_2Cl_2 offenbar vollkommen kampferfrei war.

Folgende Gemische wurden untersucht:

1. Zusammensetzung 20·6% Cl_2, 47·2% SO_2, 32·2% SO_2Cl_2.

Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt	Dritter Erstarrungspunkt
— 90·5°	— 92·0°	— 111·8°

2. Zusammensetzung 46·0% Cl_2, 43·1% SO_2, 10·9% SO_2Cl_2.

Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt	Dritter Erstarrungspunkt
— 88·5°	— 108·9°	— 111·5°

3. Zusammensetzung 91·1% Cl_2, 4·2% SO_2, 4·7% SO_2Cl_2.

Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt	Dritter Erstarrungspunkt
— 103·5°	— 105·3°	— 111·2° oder niedriger (aus Erwärmungskurve)

4. Zusammensetzung 51·7% Cl_2, 3·7% SO_2, 44·6% SO_2Cl_2.

Erster Erstarrungspunkt	Zweiter Erstarrungspunkt	Dritter Erstarrungspunkt
— 87·7°	— 110·7°	— 111·8°

Der erste und zweite Erstarrungspunkt werden durch langsamere Abkühlung (oft mit Unterkühlung) bemerklich. Beim ternären Eutektikum (nonvarianter Punkt) bleibt die Temperatur einige Zeit konstant. In kleiner Menge lässt sich das Eutektikum mit der Erwärmungskurve am besten nachweisen.

Die Frage, welche der drei Komponenten sich beim ersten und zweiten Erstarrungspunkt ausscheidet, ist zum Teil durch die Lage der drei binären eutektischen Punkte zu beantworten (Fig. 8, beim Gemisch 1 und 4 scheidet sich zuerst SO_2Cl_2 aus), zum Teil indem man die relative Stärke des thermischen Effekts in den drei Erstarrungspunkten eines Gemisches in Betracht zieht. Selbstverständlich hat letzteres nur qualitativen Wert; dennoch lässt sich z. B. aus der Tatsache, dass beim Gemisch 3 ein sehr deutlicher erster Erstarrungspunkt beobachtet wurde, schliessen, dass sich hier nicht festes SO_2 ausscheidet (was sonst wahrscheinlich wäre, da im binären Systeme Cl_2—SO_2 der eutektische Punkt bei 3% SO_2 liegt), sondern Cl_2. Die eutektische Kurve E_1E biegt sich deshalb nach rechts.

Auf Grund ähnlicher Erwägungen lässt sich die in der Fig. 8 gezeichnete Projektion der drei eutektischen Kurven als sehr wahrscheinlich bezeichnen (vielleicht weicht EE_3 etwas von der geraden Linie ab). Graphisch schliesst man hieraus, dass der ternäre eutektische Punkt ungefähr liegt bei 76% Cl_2, 16% SO_2Cl_2, 8% SO_2. Die Temperatur ist — **111·6°** (Mittelwert der vier Bestimmungen). Dieser Wert stimmt

vollkommen überein mit demjenigen, der gefunden wurde bei Cl_2—SO_2-Gemischen, in welchen sich SO_2Cl_2 gebildet hatte (siehe S. 434). Es ist jetzt auch klar, dass kleine SO_2Cl_2-Mengen die Temperatur des binären Eutektikums E_1 erheblich herabsetzen mussten.

Die Lage der eutektischen Kurven im Tx-Prisma ist derart, dass sie in bezug auf die Grundfläche konkav sind: in der Nähe des ternären Eutektikums ist die Temperaturerniedrigung in einem bestimmten Konzentrationsintervall am stärksten, wie sich leicht aus den Zahlen auf S. 439 und aus der Fig. 8 ableiten lässt.

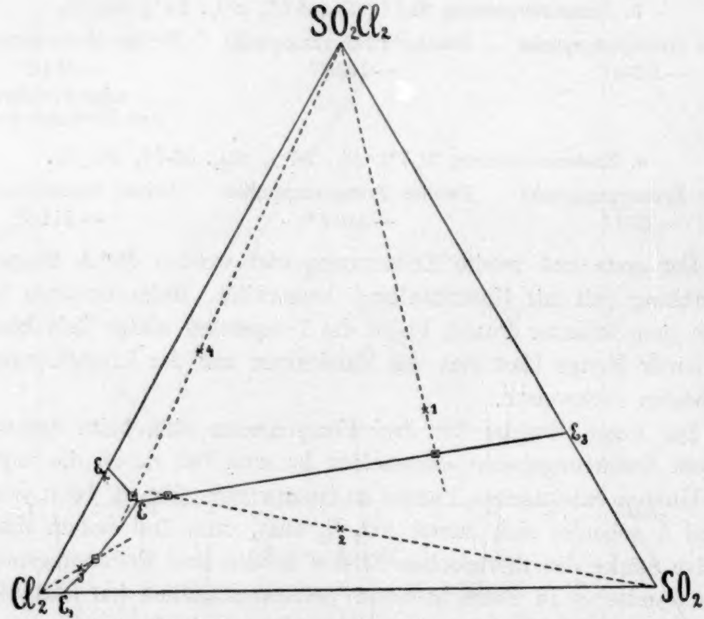


Fig. 8. Projektion der eutektischen Kurven im ternären Systeme Cl_2—SO_2—SO_2Cl_2.

Die Schmelzflächen zeigen eine beträchtliche Abweichung von der idealen Gestalt. Die SO_2Cl_2-Fläche bildet z. B. mit der Ebene, welche einem Gehalt von 32·2°/₀ SO_2Cl_2 entspricht, keine horizontale gerade Schnittlinie, sondern einen konvexen, an der Chlorseite sinkenden Durchschnitt (durch Vergleichen der Erstarrungspunkte binärer Gemische und des ternären Gemisches 1 ersichtlich). Die Schnittlinie mit einer Ebene, welche 44·6°/₀ SO_2Cl_2 entspricht, würde sogar ein Minimum aufweisen (Gemisch 4).

Diese Gestalt der SO_2Cl_2-Fläche hätte sicherlich das Studium der

Dissociationsgleichgewichte mit Hilfe von Erstarrungspunkten erheblich erschwert; letzteres erwies sich aber als unnötig, wie aus folgendem Abschnitt ersichtlich.

VIII. Gleichgewichte im System SO_2—Cl_2—SO_2Cl_2.

a) Katalysatorgleichgewicht.

Durch Hinzufügen eines Katalysators lässt sich ermitteln, welche Punkte des ternären Systems wirklich Gleichgewichte darstellen. Ein brauchbarer Katalysator soll 1. die Herstellung des Gleichgewichts in sehr kurzer Zeit ermöglichen, also auch eine Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur, wie dieses bei der Bestimmung der Erstarrungspunkte hervortritt; 2. der Katalysator soll in sehr kleiner Menge wirken und nur wenig vom Reaktionsgemisch angegriffen werden: die Korrektion für die durch den Katalysator oder dessen Zersetzungsprodukte hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung soll ja möglichst klein sein.

Von den Katalysatoren Äthylen, Kohlenstoff, Essigsäure, Kampfer (S. 419, 420) kommen nur die beiden letztern in Betracht, weil Äthylen in beträchtlicher Menge anwesend sein muss, und Kohlenstoff nach Trautz nur in 10% der Fälle brauchbare Resultate aufweist.

Kampfer ist als Katalysator der Essigsäure vorzuziehen, wie aus folgenden vorläufigen Versuchen hervorgeht. Ein flüssiges Cl_2—SO_2-Gemisch mit 59·3 Mol-% SO_2 wurde bei —80° mit 1 Gew.-% Kampfer (weniger als $^1/_2$ Mol-%) versetzt. Nach 10 Minuten hatte sich die gelbe Flüssigkeit nicht nur entfärbt, sondern war sogar teilweise erstarrt infolge von SO_2Cl_2-Bildung. Das Gleichgewicht wird demnach schon bei niedriger Temperatur sehr schnell erreicht. Eine Kampfermenge von $^1/_2$ Gew.-% genügt dazu. Auffallend ist es daher, dass Trautz[1]) dem Kampfer nur eine geringe katalytische Wirkung zuschreibt.

Bei ähnlichen Versuchen mit Essigsäure und Essigsäureanhydrid war die gelbe Farbe des Cl_2—SO_2-Gemisches sogar beim Hinzufügen von 2—5 Gew.-% des Katalysators nach einigen Stunden bei Zimmertemperatur nur um ein wenig verringert; erst nach einem Tage war die Farbe verschwunden.

Die Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur geht auch beim Kampfer viel schneller von statten: SO_2Cl_2 färbt sich beim Hinzufügen von Kampfer infolge der Dissociation fast momentan gelb; beim Abkühlen in CO_2-Alkohol geht die Dissociation zurück, wobei die

[1]) Loc. cit. S. 420.

gelbe Farbe verschwindet. Mit Essigsäure tritt die gelbe Farbe viel langsamer hervor, verschwindet aber beim Abkühlen auch viel langsamer. Dass obige gelbe Farbe wirklich durch freies Chlor und nicht durch eine etwaige zersetzliche Additionsverbindung des Katalysators hervorgerufen wird, geht daraus hervor, dass ihre Intensität sich als völlig unabhängig von der Kampferkonzentration erwies (wodurch sich aber die Konzentration einer Additionsverbindung geändert hätte).

Bei den Versuchen wurde zu den Gemischen etwa 0·5 Gew.-% Kampfer gegeben. Nach einigen Tagen wurde der Erstarrungspunkt bestimmt; eine Wiederholung der Bestimmung nach einiger Zeit ergab dasselbe Resultat: das Gleichgewicht war also erreicht worden. Darauf wurde die gleiche Kampfermenge hinzugefügt und der Erstarrungspunkt aufs neue beobachtet; die Differenz (0·1—0·2°) wurde als Korrektion für die durch die ursprüngliche Kampfermenge hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung betrachtet. Dieses wäre nicht ganz richtig, wenn die erste Kampfermenge vom Reaktionsgemisch z. B. unter HCl-Bildung chloriert worden wäre, die zweite aber nicht; nach den Versuchen von Schulze ist dieses aber nicht wahrscheinlich.

Tabelle 5 gibt die Resultate. In der Spalte 6 findet sich die endgültige Zusammensetzung der Gemische, berechnet mit der Voraussetzung einer Dissociation = 0; Spalte 7 gibt die entsprechenden berechneten Erstarrungspunkte. Die beobachteten Erstarrungspunkte (Spalte 4,

Tabelle 5.

Zusammensetzung	Kampfermenge	Untersucht nach	Korrigierter erster Erstarrungspunkt	Korrigierter zweiter Erstarrungspunkt	Berechnete Zusammensetzung bei vollständiger Vereinigung	Berechneter Erstarrungspunkt bei vollständiger Vereinigung	Bemerkungen
70·2 % SO_2	0·5 Gew.-%	3 Tagen	— 80·0°	— 84·5°	42·4% SO_2Cl_2 in SO_2	— 79·0°	Ganz entfärbt
59·3 „ „	1 „	14 „	— 68·4	—	68·8% SO_2Cl_2 in SO_2	— 68·0	„ „
51·9 „ „	0·6 „	5 „	— 57·8	—	92·7% SO_2Cl_2 in SO_2	— 57·6	„ „
48·9 „ „	0·5 „	7	— 56·2	—	95·8% SO_2Cl_2 in Cl_2	— 56·2	Schwach gelb
46·5 „	0·5 „	7	— 60·4	—	87·0% SO_2Cl_2 in Cl_2	— 60·3	
15·3 „	0·5 „	14	— 107·5	— 109·5	18·1% SO_2Cl_2 in Cl_2	— 107·5	
Reines SO_2Cl_2	0·5 „	6	— 54·1	—	100% SO_2Cl_2	— 54·1	Schwach gelb, beim Abkühlen farblos

in den Figg. 6 und 7 mit □ bezeichnet) weichen hiervon nur sehr wenig ab, innerhalb der Beobachtungsfehler (beim ersten Gemisch ist durch die geringe Menge festes SO_2Cl_2 der Erstarrungspunkt zu niedrig, wie auch der Erstarrungspunkt für das Gemisch mit 33% SO_2Cl_2 unterhalb der gezeichneten Erstarrungskurve liegt). Die Eutektika (in Gemisch 1 und 7 in genügender Menge vorhanden) sind identisch mit den früher bestimmten.

Für die Punkte in der Nähe der Verbindung ist die Übereinstimmung sehr gut (gerade hier hätte eine Dissociation sich am besten durch Gefrierpunktserniedrigung bemerklich gemacht). Speziell ist der korrigierte Erstarrungspunkt für kampferhaltiges SO_2Cl_2 identisch mit dem Erstarrungspunkt des reinen SO_2Cl_2. Folgender Schluss ist deshalb gestattet: Bei Temperaturen unterhalb —54° liegt im System Cl_2—SO_2 das Gleichgewicht in der flüssigen Phase derart, dass SO_2 und Cl_2 sich vollständig zu SO_2Cl_2 vereinigen.

Es sei noch einmal darauf hingewiesen, dass reines SO_2Cl_2 auch bei Temperaturänderung farblos bleibt, kampferhaltiges dagegen bei Zimmertemperatur infolge der Dissociation gelb ist, bei niedriger Temperatur infolge zurückgelaufener Dissociation farblos.

Die Erstarrungskurve für das System Cl_2—SO_2 mit Katalysator (Fig. 9) ist deshalb zusammengesetzt aus den Kurven für SO_2—SO_2Cl_2, SO_2Cl_2—Cl_2. Infolge der geringen Dissociation tritt bei der Zusammensetzung der Verbindung ein scharfer Knick auf. Alle ternären Gemische Cl_2—SO_2Cl_2—SO_2 werden durch Hinzufügen von Kampfer bei Temperaturen unterhalb —54° binär (SO_2Cl_2 mit SO_2 oder Cl_2). Die ganze ternäre Figur ist zu einer Fläche reduziert worden. Bei höhern Temperaturen können jedoch wieder ternäre Gemische auftreten.

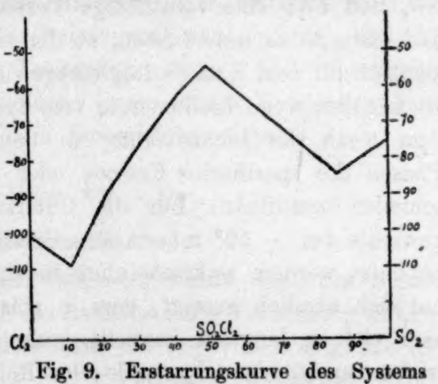


Fig. 9. Erstarrungskurve des Systems Cl_2—SO_2 bei Gegenwart eines Katalysators.

Die Frage nach dem Dissociationsgrade des Dampfs, welcher mit dieser nichtdissociierten Flüssigkeit bei —54° im Gleichgewicht steht, kann infolge des geringen Dampfdrucks (± 1 mm nach Trautz) nicht experimentell beantwortet werden. Man könnte höchstens die Trautzschen Beobachtungen bis $T = 220°$ (!) extrapolieren mit Hilfe der von

Trautz angewandten Nernstschen Formel, in der aber für die Integrationskonstante der Wert 2·05 eingeführt wird, der den Trautzschen Beobachtungen bei 102·1° entspricht. Dann wäre bei einem Drucke von 1 mm bei — 53° der Dampf des SO_2Cl_2 noch um 17·5% dissociiert. Infolge der grossen Unsicherheit der Extrapolation kann diesem Werte aber keine Bedeutung beigelegt werden.

Schliesslich sei darauf hingewiesen, dass nur dann der Gleichgewichtszustand, welcher beim Hinzufügen eines Katalysators erreicht wird, dem wahren Gleichgewicht entspricht, wenn sich die spezifische Energie der Komponenten durch Hinzufügen des Katalysators nicht geändert hat[1]). Dieses konnte nicht geprüft werden, da ohne Katalysator das Gleichgewicht sich nicht erreichen lässt.

b) Vorläufiges über Lichtgleichgewichte.

Die photochemischen heterogenen Gleichgewichte in diesem Systeme sind noch nicht systematisch untersucht worden; es seien hier nur einige vorläufige Beobachtungen mitgeteilt.

Regnault beobachtete die photochemische SO_2Cl_2-Bildung aus SO_2 und Cl_2; eine vollständige Vereinigung wurde aber nicht erzielt. Jedenfalls ist zu untersuchen, ob der im Licht erreichte Gleichgewichtszustand mit dem Katalysatorgleichgewicht identisch ist (ein Unterschied ist möglich, wenn Lichtenergie vom System absorbiert wird, und ausserdem wenn die Lichtwirkung in den verschiedenen koexistierenden Phasen die spezifische Energie oder Entropie der Komponenten verschieden beeinflusst). Für die Untersuchung photochemischer Gleichgewichte bei — 50° müsste das Gemisch auch bei dieser Temperatur belichtet werden, wahrscheinlich in einem Apparate aus Quarzglas. Es hat sich nämlich gezeigt, dass in gläsernen Röhren das Gleichgewicht sich viel zu langsam herstellt, wahrscheinlich infolge der Absorption wirksamer Strahlen. So wurde eine Röhre mit reinem SO_2Cl_2 und eine zweite mit einem Cl_2—SO_2-Gemisch von 52% SO_2 während 70 Stunden mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt; die zweite Röhre war aber noch immer noch viel stärker gelb gefärbt als die erstere, was beim Gleichgewicht nicht möglich gewesen wäre. Kampferhaltiges SO_2Cl_2 wird von der Quarzlampe schmutzig braun gefärbt, wahrscheinlich infolge Zersetzung des Kampfers, so dass sich Licht- und Katalysatorgleichgewicht nicht an einem Gemische studieren lassen.

Vermutlich wird ein Gemisch durch Spuren Wasser lichtempfindlicher: Gemische, welche zur Schmelzpunktsbestimmung geöffnet worden

[1]) Kohnstamm und Scheffer, Versl. Kon. Akad. Amst. Januar 1911.

waren und daher nach dem Zuschmelzen etwas H_2O enthielten, zeigten im Lichte in der Dampfphase eine Nebelbildung (SO_2Cl_2-Tropfen); im Dunkeln fand dieselbe nicht statt. Ein frisches Gemisch zeigte die Erscheinung nicht.

Einige Gemische wurden im Juli und August 1911 sehr kräftigem Sonnenlichte ausgesetzt, und darauf die Erstarrungspunkte untersucht. Das Gleichgewicht war noch nicht erreicht worden: die Farbe des Gemisches mit 52% SO_2 war stärker gelb als die des reinen SO_2Cl_2. Letzteres zeigte nach der Belichtung einen Erstarrungspunkt von —54·5° (mit Trajekt von etwa 2°). Reines SO_2Cl_2 erstarrt bei —54·1°. Die Farbe blieb beim Abkühlen schwach gelb: infolge der Abwesenheit eines Katalysators bleibt der Dissociationsgrad, der einer höhern Temperatur entspricht, bestehen. Auch bei den folgenden Erstarrungspunktsbestimmungen ist dieses der Fall.

Ein Gemisch mit 52·6% SO_2 zeigte nach der Belichtung einen Erstarrungspunkt von —74·6° (bei totaler Vereinigung wäre ein $SO_2—SO_2Cl_2$-Gemisch mit 90·1% SO_2Cl_2, Erstarrungspunkt —58·7° entstanden). Ein feuchtes Gemisch mit 56·3% SO_2 erstarrte nach der Belichtung bei —69·8°; bei totaler Vereinigung wäre ein $SO_2—SO_2Cl_2$-Gemisch mit 77·6% SO_2Cl_2 und Erstarrungspunkt —64·3° entstanden. Hier ist also der Unterschied kleiner. Unter diesen Umständen kann aber nicht die Rede sein von einem Lichtgleichgewicht.

B. Das System $SO_2—Br_2$.

I. Historisches.

Im Anschluss an das System $SO_2—Cl_2$ wurde auch das System $SO_2—Br_2$ studiert und namentlich die Existenz einer Verbindung SO_2Br_2 untersucht. Nach Gmelin-Kraut[1]) sollte Odling[2]) eine langsame und unvollständige Bildung derselben im Sonnenlichte beobachtet haben. Ich fand nur die Angabe Odlings, dass er die Verbindung, analog dem SO_2Cl_2 Regnaults, aus SO_2 und Br_2 als weisse flüchtige Krystalle dargestellt habe; beim Erhitzen mit überschüssigem Ag_2SO_4 in zugeschmolzener Röhre sollten dieselben $AgBr$ und SO_3 bilden.

Andern Forschern gelang die Darstellung der Verbindung nicht. Nach Sestini[3]) wird Br_2 leicht von flüssigem SO_2 aufgelöst; die orangefarbene Flüssigkeit ändert sich nicht im Lichte.

[1]) Gmelin-Kraut, I, **2**, 278 (1909).

[2]) Odling, Chem. Soc. Quart. Journ. **72**, 1 (1854) und auch Oppenheims Handbuch, Erlangen 1868; letzteres war mir nicht zugänglich.

[3]) Bull. Soc. Chim. **10**, 226 (1868).

Gustavson[1]), Melsens[2]) und Schulze[3]), welche eine Herstellung analog der SO_2Cl_2-Bildung versuchten (bez. aus SO_3 und BBr_3, aus SO_2 und Br_2 mit Essig oder Kampfer), erhielten nur Bromschwefelverbindungen (der Katalysator wurde bromiert). Besson[4]) erhielt aus HBr und SO_2Cl_2 nur HCl, Br_2 und SO_2 (aus HBr und $SOCl_2$ dagegen $SOBr_2$ und $SOClBr$).

II. Reinigung des Broms.

Das Brom wurde in der von Meerum Terwogt[5]) angegebenen Weise von Spuren Cl_2 und J_2 befreit: nach Schütteln mit destilliertem Wasser in einem gläsernen Apparat durch konzentrierte $NaBr$-Lösung und ZnO destilliert, unter Wasser gesammelt, wiederum destilliert und mit P_2O_5 getrocknet. Bei abermaliger Destillation war der Siedepunkt konstant bei 58·7°. Der Erstarrungspunkt (mit Widerstandsthermometer gemessen) war — 7·1°, mit Trajekt von nur 0·1°, was für genügende Reinheit spricht.

III. Erstarrungskurve des Systems SO_2—Br_2.

Die Erstarrungskurve bei Abwesenheit von Licht und Katalysator wurde mit frischen Gemischen bestimmt, die in ähnlicher Weise wie die Cl_2—SO_2-Gemische hergestellt wurden (bei — 80° wurde in die Röhre SO_2 kondensiert, dann in flüssiger Luft die erwünschte Brommenge hinzugegeben). Die Fehler in der berechneten Zusammensetzung sind von derselben Grössenordnung wie bei SO_2—Cl_2.

Die Gemische wurden in Alkohol-Kohlensäure abgekühlt; Erwärmungskurven (nach dem Eintauchen in flüssige Luft erhalten) lieferten keinen Hinweis auf Umwandlungspunkte im festen Zustande.

Die Zahlen der Tabelle 6 liefern die Kurve Fig. 10.

Die Gemische kristallisierten sehr gut nach kleiner Unterkühlung. Bei den Gemischen mit 15·7, 9·5, 4·4 und 2·5% Br konnte der Erstarrungspunkt infolge der sehr geringen Menge von festem Br_2 thermisch nicht beobachtet werden; hier wurde optisch die Temperatur bestimmt, bei welcher die ersten Bromkristalle bei durchfallendem Licht in der hellern Flüssigkeit beobachtet werden konnten.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **6**, 9 (1873).

[2]) Compt. rend. **76**, 92 (1873).

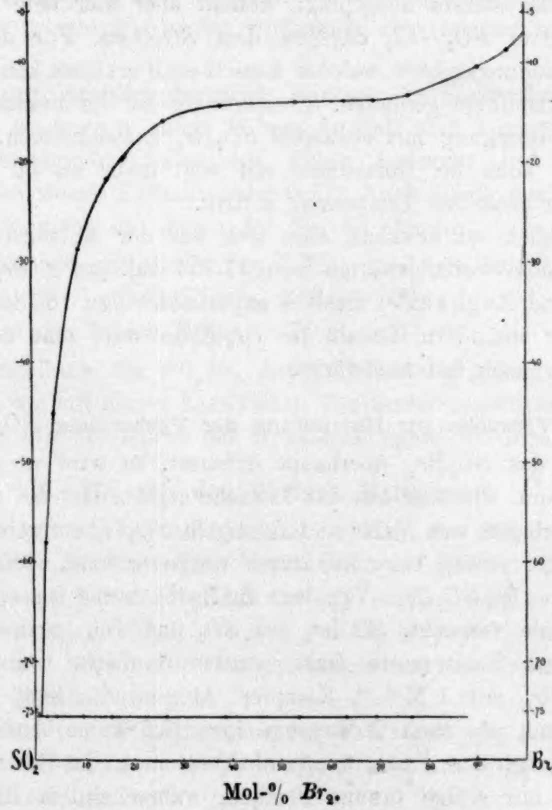
[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2] **24**, 168 (1881).

[4]) Compt. rend. **122**, 467 (1896).

[5]) Dissertation Amsterdam, 1904.

Tabelle 6.

Mol.-% Br_2	Erstarrungspunkt	Eutektikum
100	— 7·1°	
96·7	— 8·8	anwesend
90·7	— 10·4	„
76·5	— 13·3	— 75·3°
69·4	— 13·8	— 75·5
63·5	— 13·9	— 75·5
53·8	— 14·0	— 75·5
38·7	— 14·3	— 75·5
26·9	— 15·8	— 75·6
15·7	— 21·7	— 75·6
9·5	— 28·7	— 75·5
4·4	— 45·0	— 75·5
2·5	— 58·0	— 75·5
0·7	— 75·3	— 75·6
0·0	— 75·1	



Mol-% Br_2.

Fig. 10. Erstarrungskurve SO_2—Br_2.

Das Gemisch mit 0·7 % SO_2 zeigte thermisch deutlich den Erstarrungspunkt: es scheidet sich festes SO_2 ab. Der flüssige Rest erstarrte konstant bei der eutektischen Temperatur; Mischkristalle treten hier nicht auf. Der SO_2-Ast ist äusserst klein, das Eutektikum liegt bei 1 % Br_2 und — 75·5° (nur 0·4° unterhalb der Erstarrungstemperatur des Broms).

Thermisch wurde das Eutektikum bis 76·5 % Br_2 beobachtet; optisch konnte es noch bis 96·7 % nachgewiesen werden, da es infolge seines hohen SO_2-Gehaltes inmitten der dunklen Br_2-Kristalle als kleine helle Punkte erschien, die sich beim Erwärmen oberhalb der eutektischen Temperatur verflüssigen. In diesem Gebiete sind also Mischkristalle ausgeschlossen. Allerdings tritt in den Abkühlungskurven bei etwa — 15° eine Richtungsänderung auf, die aber, wie beim System Cl_2—SO_2, der besondern Gestalt der Schmelzkurve zuzuschreiben ist. Diese Gestalt ist hier noch viel stärker ausgeprägt, kommt aber hier dem Halogenaste zu, im System $SO_2 - Cl_2$ dagegen dem SO_2-Aste. Für die Existenz eines Entmischungsgebiets, welches diese Gestalt erklären könnte, wurden keine Anhaltspunkte gefunden. Ebensowenig ist die besondere Gestalt einer Verunreinigung mit etwaigem SO_2Br_2 zuzuschreiben, da ja das Eutektikum auch bei Gemischen mit weit mehr als 50 % Br_2 sehr konstant bei derselben Temperatur auftritt.

Schliesslich sei erwähnt, dass sich aus der Anfangsrichtung des Bromastes eine Schmelzwärme von 17·853 kal. pro g Br_2 berechnen lässt, während Regnault[1]) dieselbe experimentell zu 16·185 bestimmte. Bei der besondern Gestalt des Br_2-Astes wäre eine solche Übereinstimmung noch fast unerwartet.

IV. Versuche zur Herstellung der Verbindung SO_2Br_2.

Wenn das SO_2Br_2 überhaupt existiert, so wird es grösstenteils dissociiert sein, wie sich aus der Tatsache ergibt, dass bei — 50° beim Zusammenbringen von $NaBr$ und flüssigem SO_2Cl_2 sofort eine braune Farbe auftritt, welche beim Erwärmen intensiver wird, offenbar infolge der Zersetzung des SO_2Br_2. (Vgl. dazu die Beobachtung Bessons, S. 446.)

Es wurde versucht, SO_2Br_2 aus SO_2 und Br_2 herzustellen unter Mithilfe eines Katalysators. Dazu wurden Gemische von ± 50 % SO_2 und 50 % Br_2 mit 1 Mol.-% Kampfer, Aluminium-, bzw. Eisenpulver versehen und, als nach 2 Monaten äusserlich keine Änderung stattgefunden hatte, der Erstarrungspunkt bestimmt. Im ersten Gemisch hatten sich nur einige braune Flocken, wahrscheinlich Bromkampfer,

[1]) Ann. Chim. Phys. [3] **26**, 278 (1849).

im zweiten etwas dunkelbrauner Niederschlag von $FeBr_3$ gebildet; das *Al* hatte sich nicht geändert.

Gemisch mit Kampfer (50·9 % Br_2) erstarrt bei — 14·2°, Eutektikum — 75·7° (theoretisch — 14·0, bzw. — 75·5°).

Gemisch mit *Al* (48·4 % Br_2) erstarrt bei — 14·2°, Eutektikum — 75·4° (theoretisch — 14·1, bzw.— 75·5°).

Gemisch mit *Fe* (54.4 % Br_2) erstarrt bei — 14·1°, Eutektikum — 75·4° (theoretisch — 14·0, bzw. — 75·5°).

Es ist klar, dass hier nicht von SO_2Br_2-Bildung die Rede sein kann; die kleinen Abweichungen sind durch das Vorhandensein des Katalysators oder seiner Zersetzungsprodukte bedingt.

Eine Röhre mit 0·7 % Br_2 und eine mit 47·0 % Br_2 wurden 50 Stunden mit der Quarzquecksilberlampe bestrahlt, ohne dass irgend eine Änderung auftrat (beim ersten Gemisch hätte die rote Farbe bald verschwinden müssen; das zweite Gemisch wäre der Bildung einer grössern SO_2Br_2-Menge günstig gewesen). Es ist allerdings möglich, dass die Glasröhre die grösste Menge der wirksamen ultravioletten Strahlen absorbierte.

Da Odling angeblich durch die Wirkung des Sonnenlichts SO_2Br_2 erhalten hat, so wurden einige Röhren im Juli und August 1911 sehr kräftigem Sonnenlichte ausgesetzt. Keine Änderung trat auf (nach Odling sollten weisse Kristalle entstehen!). Auch die Erstarrungspunkte stimmen vollkommen mit denen der Fig. 10 überein:

Belichtetes Gemisch mit 43·9 % Br_2 E. P. — 14·1° (in der Fig. — 14·2°)
„ „ „ 47·0 % Br_2 E. P. — 14·0° („ „ „ — 14·1°)
Eutektikum in den beiden Fällen — 75·4°.

Die Herstellung des SO_2Br_2 durch Belichtung gelang mir daher ebensowenig wie mit einem Katalysator. Die Erstarrungskurve SO_2—Br_2 im Lichte ist mit der Kurve der Dunkelgleichgewichte identisch.

C. SO_2 mit den übrigen Halogenen.

Vollständigkeitshalber sei hier das Verhalten des SO_2 dem Jod und Fluor gegenüber erwähnt. Eine Verbindung mit Jod ist für sehr unwahrscheinlich zu halten, obgleich Odling (nach Gmelin-Kraut) im Sonnenlichte langsam SO_2J_2 aus SO_2 und J_2 hergestellt zu haben behauptet. Sestini erhielt nur Gemische, an denen sich beim Abkühlen wieder Jod absetzte.

Die Verbindung SO_2F_2 ist bekannt und sogar sehr beständig. Sie entsteht nach Moissan und Lebeau[1]) spontan aus SO_2 und F_2; die

[1]) Compt. rend. **132**, 374 (1901).

Einwirkung kann sogar explosiv sein. Es ist ein geruchloses, farbloses Gas. Siedepunkt —52°, Erstarrungspunkt —120°. Im Gegensatz zu SO_2Cl_2 wird es von Wasser sogar bei 150° nicht angegriffen und ist im allgemeinen sehr widerstandsfähig.

Übersicht der Resultate.

Im Anschluss an die vorläufige Untersuchung von Smits und de Mooy wurden die heterogenen Gleichgewichte fest—flüssig im Systeme Cl_2—SO_2 näher untersucht. Dazu wurde ein Apparat konstruiert, der es gestattete, Gemische langsam und regelmässig bis etwa —130° abzukühlen.

Als störender Umstand wirkte die langsame Bildung von SO_2Cl_2, auch bei vollkommenem Lichtabschluss. Durch schnelles Arbeiten wurde aber diese Schwierigkeit zum grössten Teile beseitigt.

Bei den chlorreichen Gemischen traten Mischkristalle auf. Es wurde keine Entmischung im festen Zustande beobachtet; Erscheinungen bei alten Gemischen, welche darauf hinzuweisen scheinen, sind durch die SO_2Cl_2-Bildung zu erklären.

Die Erstarrungskurven der binären Systeme SO_2—SO_2Cl_2 und Cl_2—SO_2Cl_2 wurden bestimmt.

Mit Hilfe dieser Kurven und der Untersuchung einiger ternärer Gemische konnte Näheres über die ternäre Schmelzfigur SO_2—Cl_2—SO_2Cl_2 abgeleitet werden.

Kampfer erwies sich als ein ausgezeichneter Katalysator für das Gleichgewicht $SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2$. Bei den Temperaturen der Schmelzkurve liegt in der flüssigen Phase das Gleichgewicht praktisch bei 100% SO_2Cl_2.

Durch Lichtwirkung konnte in absehbarer Zeit kein Gleichgewichtszustand erreicht werden.

Die Erstarrungskurve SO_2—Br_2 wurde bestimmt; sie zeigt ähnliche Gestalt wie die SO_2—Cl_2-Kurve. Letztere zeigt aber im SO_2-Ast einen nahezu horizontalen Teil mit Inflexionspunkt, erstere im Halogenaste.

Versuche zur Herstellung der Verbindung SO_2Br_2 scheiterten vollständig.

Schliesslich sei es mir gestattet, auch an dieser Stelle Herrn Prof. Dr. A. Smits für seine wirksame Unterstützung und sein stetiges Interesse bei dieser Arbeit meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität. Oktober 1911.
Leiden, Juni 1913.

Über Kationkatalyse.

(III. Mitteilung.)

Von

Bror Holmberg.

(Eingegangen am 27. 6. 13.)

I. Versuche mit α-Brombuttersäure. Fortsetzung[1]).

Zu diesen Versuchen wurde eine mittlere, bei Destillation von 100 g Kahlbaumscher α-Brombuttersäure gewonnene Fraktion vom Siedepunkt 104 bis 105° bei 12 bis 13 mm Druck verwendet.

0·7628 g Säure verbrauchten zum Neutralisieren 36·40 ccm 0·1258-norm. Natron. Äquivalentgewicht berechnet 167·0 — gefunden 166·6.

Tabelle 1.

Versuch mit dem Natriumsalz allein.

a[2]) = 0·1006. b = 0. $[Na^{\cdot}]$ = 0·1006.

t_s	x	$a-x$	C'
144	0·0160	0·0846	0·00120
312	0·0288	0·0718	0·00108
552	0·0428	0·0578	0·00100

C' = 0·00125 (extrapoliert)

Tabelle 2.

Versuch mit dem Natriumsalz und Bromnatrium.

a = 0·1006. b = 0. $[Na^{\cdot}]$ = 0·2006. $[Br']$ = 0·1000.

t_s	x	$a-x$	C'
144	0·0147	0·0859	0·00110
312	0·0267	0·0739	0·00099
552	0·0397	0·0609	0·00091

C' = 0·00120 (extrapoliert)

Tabelle 3.

Versuch mit dem Natriumsalz und Natriumnitrat.

a = 0·1006. b = 0. $[Na^{\cdot}]$ = 0·2006. $[NO_3']$ = 0·1000.

t_s	x	$a-x$	C'
144	0·0160	0·0846	0·00120
312	0·0287	0·0719	0·00108
552	0·0427	0·0579	0·00100

C' = 0·00125 (extrapoliert)

[1]) II. Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 573 (1912).

[2]) Wegen der Bedeutung der Buchstaben siehe die vorige Mitteilung S. 591. Temperatur 25·0°.

Tabelle 4.

Versuch mit dem Natriumsalz und Natron.

$a = 0{\cdot}03594.\quad b = 0{\cdot}08986.\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1258.$

t_s	x	$a-x$	$b-x$	C_a'	C''
120	0·00723	0·02871	0·08263	0·00187	0·0217
242	0·01242	0·02352	0·07744	0·00175	0·0211
434	0·01869	0·01725	0·07117	0·00169	0·0214
					C'' = 0·0214

Tabelle 5.

Versuch mit dem Baryumsalz und Baryt.

$a = 0{\cdot}03357.\quad b = 0{\cdot}08393.\quad [ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1175.$

t_s	x	$a-x$	$b-x$	C_a'	C''
120	0·00764	0·02593	0·07629	0·00215	0·0269
242	0·01279	0·02078	0·07114	0·00198	0·0258
434	0·01923	0·01434	0·06470	0·00196	0·0270
					C'' = 0·0266

In der vorigen Mitteilung wurde angenommen, dass die α-Brombuttersäure in neutraler Lösung[1]) primär in ein unbeständiges α-Lakton übergeht, welches dann zu α-Oxybuttersäure verseift wird:

$$\overline{O}\overline{CO}CHBrC_2H_5 = \underset{\diagdown\!\!\diagup \atop O}{COCHC_2H_5} + \overline{Br} \qquad \text{(Ia)}$$

$$\underset{\diagdown\!\!\diagup \atop O}{COCHC_2H_5} + H_2O = HOCOCH(OH)C_2H_5 \qquad \text{(Ib)}$$

Die Laktonbildung geht verhältnismässig so schnell vor sich, dass sie auch bei Gegenwart von Basen in nicht zu grossen Konzentrationen Hauptreaktion ist, so dass die Wirkung des Hydroxylions nur in einer schnellern Verseifung des Laktons besteht:

$$\underset{\diagdown\!\!\diagup \atop O}{COCHC_2H_5} + \overline{OH} = \overline{O}COCH(OH)C_2H_5 \qquad \text{(Ic)}$$

Dabei dürfte aber auch eine direkte Reaktion zwischen dem Brombuttersäureanion und dem Hydroxylion stattfinden, welche bei genügend grosser Konzentration der Base zur Hauptreaktion wird:

$$\overline{O}\overline{CO}CHBrC_2H_5 + \overline{OH} = \overline{O}\overline{CO}CH(OH)C_2H_5 + \overline{Br}. \qquad \text{(II)}$$

Kinetisch äussern sich diese Verhältnisse darin, dass die Zersetzung

[1]) Die folgenden Überlegungen beziehen sich nur auf hinreichend verdünnte Lösungen; in konzentriertern Gemischen sind, wie früher bemerkt, noch viele andere Reaktionen denkbar.

der α-Brombuttersäure gleich schnell in neutraler und in schwach alkalischer Lösung vor sich geht und in beiden Fällen dem monomolekularen Zeitgesetz folgt. Wie die Tabellen 53 bis 57 und 59 bis 62 in der vorigen und 1 bis 3 in dieser Mitteilung zeigen, ist die Geschwindigkeit der Laktonbildung praktisch unabhängig von der Konzentration und Natur anwesender Metallionen. Die Reaktion II hat zur Folge, dass die monomolekulare Konstante mit dem Fortschreiten der Umsetzung kleiner wird, wenn der Alkaliüberschuss nicht klein genug ist. Anderseits kann man durch Vergrösserung der Hydroxylionkonzentration bewirken, dass die Zersetzung mehr und mehr rein bimolekular verläuft, und wie die Tabellen 4 und 5 oben zeigen[1]), verursacht dann das Baryumion auch hier eine grössere Reaktionsgeschwindigkeit als das Natriumion.

II. Versuche mit Acetylglykolsäure.

1. Allgemeines.

Die Kinetik der Verseifung von Carbonsäureestern ist fast von allen möglichen Gesichtspunkten untersucht worden, und auch die Frage, ob verschiedene starke Basen denselben Einfluss ausüben, ist dabei berücksichtigt worden, z. B. bei der Verseifung von Methyl- und Äthylacetat von L. Th. Reicher[2]), W. Ostwald[3]) und S. Bugarszky[4]) und bei der Verseifung von Valerolakton von L. Henry[5]) und mir[6]), wobei festgestellt worden ist, dass Kali, Natron, Kalk, Strontian und Baryt diese indifferenten Ester mit praktisch derselben Geschwindigkeit verseifen, und S. Arrhenius[7]) und J. Spohr[8]) haben gezeigt, dass Zusatz von Neutralsalzen nur einen sehr kleinen und unregelmässigen Einfluss auf die Geschwindigkeit der alkalischen Verseifung indifferenter Ester ausüben. Aus theoretischen Gründen, welche in dem nächsten Abschnitt näher entwickelt werden, schien es mir indessen wahrscheinlich, dass bei der alkalischen Verseifung von Carbonsäure-

[1]) Dass die jetzt mit Natron erhaltene Konstante nicht gut mit der in der vorigen Mitteilung angeführten übereinstimmt, dürfte auf der mangelnden Reinheit des damals benutzten Präparats beruhen.

[2]) Lieb. Ann. **228**, 257 (1885).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie **35**, 112 (1887).

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **8**, 398 (1891).

[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 96 (1892).

[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 587 (1912).

[7]) Zeitschr. f. physik. Chemie **1**, 110 (1887).

[8]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 194 (1888); siehe auch G. Senter und F. Bulle, Journ. Chem. Soc. **101**, 2528 (1912).

estern, die zugleich Säuren sind, ähnliche Verhältnisse obwalten, wie wir jetzt in vielen Fällen bei der alkalischen Zersetzung von halogensubstituierten Säuren beobachtet haben.

Die ausgedehnten Untersuchungen von R. Anschütz[1]) und seinen Mitarbeitern über die Verseifung von acetylierten Oxysäuren in eigenen und in neutralen Wasserlösungen zeigen, dass hier wie bei den indifferenten Estern Gegenwart von Wasserstoffionen die Verseifungsgeschwindigkeit beschleunigt, und die Untersuchung dieser Substanzen mit Bezug auf ein eventuelles Vorkommen von Kationkatalyse bei der alkalischen Verseifung schien daher ein besonderes Interesse haben zu können, weil sie vielleicht zu der Entdeckung irgend einer der Metall- und der Wasserstoffionkatalyse gemeinsamen Züge führen könnte.

Wegen des grossen quantitativen Unterschieds zwischen den kationkatalytischen Phänomenen bei zwei- und einbasischen Säuren (siehe z. B. die *rac*-Dibrombernsteinsäure und die α,β-Dibrompropion- oder -buttersäure) sollten zuerst die Acetylglykolsäure und die Acetyläpfelsäure in Arbeit genommen werden. Die kinetische Untersuchung der Verseifung der *l*-Acetyläpfelsäure wurde mit einigen stereochemischen Versuchen kombiniert und ist schon publiziert[2]). Die Messungen wurden bei 25·0° ausgeführt und ergaben, dass die Verseifung dieses Essigsäureesters in neutraler Lösung ausserordentlich langsam vor sich geht, während sie schneller in saurer und noch viel schneller in alkalischer Lösung verläuft. Bei Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wurde die Verseifung beschleunigt, aber die Geschwindigkeitskonstante stieg langsamer als die Wasserstoffionkonzentration, was darauf zurückgeführt werden konnte, dass das Acetyläpfelsäureanion verhältnismässig viel schneller als die undissociierte Säure verseift wird. Unter dieser Voraussetzung wurde der Zusammenhang $C = P + Q[H^{\cdot}]$ abgeleitet, und die bei der Verseifung der Säure in eigenen sowohl als in mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Lösungen bei 25° gefundenen Geschwindigkeitskonstanten konnten sehr gut durch die Gleichung:

$$C = 0{\cdot}00106 + 0{\cdot}0703\,[H^{\cdot}]$$

wiedergegeben werden.

Bei der alkalischen Verseifung der Acetyläpfelsäure wurden ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der *rac*-Dibrombernsteinsäure aufgefunden, wie die Zusammenstellung in dem letzten Abschnitt dieser Mitteilung näher zeigt.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 466 (1903) und **37**, 3971 (1904); Lieb. Ann. **358**, 98 (1908) und **392**, 100 (1912).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2997 (1912).

Während die Versuche mit der Acetylglykolsäure im Gang waren, erschien eine Abhandlung von G. Senter und Th. J. Ward[1]), in welcher auch einige Verseifungsversuche mit dieser Säure beschrieben werden. Diese Verfasser haben gefunden, dass die monomolekulare Geschwindigkeitskonstante in 0·2-norm. eigener Lösung bei 49·5° $C = 0·0167$ und bei 25·2° $= 0·0025$ ist. In 0·1-norm. Lösung ist bei 25·2° $C = 0·0018$. Für 0·2-norm. Lösung, die ausserdem 0·2-norm. in bezug auf Chlorwasserstoffsäure war, wurde bei 49·9° $C = 0·30$ gefunden. Neutrale Natriumsalze beschleunigen die Verseifung der Säure merkbar. Das neutrale Natriumsalz der Acetylglykolsäure in eigener Lösung wird sehr langsam verseift, aber sehr schnell bei Gegenwart von überschüssigem Natron. 1-norm. Natriumsalze steigern die bimolekularen Geschwindigkeitskonstanten für 0·1-norm. acetylglykolsaures Natron + 0·1-norm. Natron bei + 0·4° von 0·0010 auf 0·0012. Da keine weitern Versuche mitgeteilt sind, wurde meine Untersuchung in keiner Weise durch diese Abhandlung überflüssig gemacht, sondern ich habe sie in der geplanten Richtung ruhig fortgesetzt.

2. Präparat usw.

Die Acetylglykolsäure wurde nach der Vorschrift von R. Anschütz und W. Bertram[2]) aus Acetylchlorid und Glykolsäure dargestellt, im Vakuum destilliert und aus Benzol umkristallisiert. Schmelzpunkt 67 bis 68°.

0·2819 g Säure verbrauchten beim Titrieren 22·76 ccm 0·1050-norm. Baryt.
Äquivalentgewicht berechnet 118·0; gefunden 118·0.

Die Affinitätskonstante wurde in gewöhnlicher Weise bei 25·0° bestimmt. In der Tabelle bedeutet V die Verdünnung in Liter/Mol, μ das molekulare Leitvermögen in 1/Ohm, α den Dissociationsgrad und $k = \frac{\alpha^2}{v(1-\alpha)}$ die Affinitätskonstante. $\mu_\infty \doteq 380$ (geschätzt).

Tabelle 6.

v	μ	α	k
10	40·02	0·1053	0·00124
20	55·45	0·1459	0·00125
40	75·48	0·1986	0·00123
80	101·5	0·2671	0·00122
160	134·0	0·3526	0·00120
320	172·4	0·4537	0·00118

$k = 0·00122$.

[1]) Journ. Chem. Soc. **101**, 2534 (1912).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3971 (1904).

Da die Affinitätskonstante der Glykolsäure gemäss W. Ostwald[1]) $k = 0{\cdot}000152$ ist, hat also die Einführung der Acetylgruppe statt des Hydroxylwasserstoffs eine beträchtliche Erhöhung des Säurecharakters verursacht. Das Verhältnis zwischen den Affinitätskonstanten ist $\frac{0{\cdot}001220}{0{\cdot}000152} = 8$ und also etwas grösser als das Verhältnis zwischen den Affinitätskonstanten der Acetyläpfelsäure[2]) und der Äpfelsäure[3]): $\frac{0{\cdot}002370}{0{\cdot}000395} = 6$.

Die Ausführung der Verseifungsversuche mit Basen geschah genau wie bei der *rac*-Dibrombernsteinsäure beschrieben ist[4]). Bei der sauren Verseifung geht die Reaktion so langsam, dass keine Kunstgriffe nötig sind.

3. Verseifungen mit Basen.

a) Versuche mit Natron.

Tabelle 7.

Lösungen aus 0·1304 g Säure, 40·00 ccm 0·05525-norm. Natron und 40·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01381$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}02762$.

t	x	$a-x$	C
4	0·00215	0·01166	3·34
10	0·00437	0·00944	3·35
28	0·00776	0·00605	3·32
70	0·01050	0·00331	3·28
			$C = 3{\cdot}32$

Tabelle 8.

Lösungen aus 0·1304 g Säure und 40·00 ccm 0·05525-norm. Natron.

$a = b = 0{\cdot}02762$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}05525$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00638	0·02124	3·62
8	0·01210	0·01552	3·53
20	0·01830	0·00932	3·55
45	0·02258	0·00504	3·60
			$C = 3{\cdot}58$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 183 (1889).
[2]) B. Holmberg, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3003 (1912).
[3]) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 370 (1889).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 150 (1912).

Tabelle 9.

Lösungen aus 0·1304 g Säure, 40·00 ccm 0·05525-norm. Natron und 20·00 ccm 0·2010-norm. $NaNO_3$.

$a = b = 0{\cdot}01841$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1038$. $[NO_3{}'] = 0{\cdot}0670$.

t	x	$a-x$	C
3	0·00335	0·01506	4·03
7	0·00625	0·01216	3·99
16	0·00989	0·00852	3·94
40	0·01370	0·00471	3·95
			C = 3·98

Eine Zusammenstellung der Messungen mit Natriumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 10.

$a = b$	$[Na^{\cdot}]$	C	$C_{Na} = C\,.\,[Na^{\cdot}]^{-1/7}$
0·01381	0·02762	3·32	5·54
0·02762	0·05525	3·58	5·41
0·01841	0·1038	3·98	5·50
			C_{Na} = 5·48

b) Versuche mit Baryt.

Tabelle 11.

Lösungen aus 0·1240 g Säure, 20·00 ccm 0·1050-norm. Baryt und 180·0 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}00525$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}01050$.

t	x	$a-x$	C
8	0·000714	0·00454	3·74
20	0·00149	0·00376	3·77
60	0·00281	0·00244	3·66
150	0·00390	0·00135	3·69
			C = 3·71

Tabelle 12.

Lösungen aus 0·1240 g Säure, 20·00 ccm 0·1050-norm. Baryt und 80·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01050$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}02100$.

t	x	$a-x$	C
4	0·00156	0·00894	4·15
10	0·00319	0·00731	4·16
25	0·00539	0·00511	4·02
60	0·00758	0·00292	4·12
			C = 4·11

Tabelle 13.

Lösungen aus 0·1240 g Säure, 20·00 ccm 0·1050-norm. Baryt und 20·00 ccm Wasser.

$a = b = 0{\cdot}02625$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}05250$.

t	x	$a-x$	C
2	0·00507	0·02118	4·66
5	0·00980	0·01645	4·54
12	0·01536	0·01089	4·48
35	0·02124	0·00501	4·61
			C = 4·55

Tabelle 14.

Lösungen aus 0·1240 g Säure und 20·00 ccm 0·1050-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}05250.\quad [ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1050.$

t	x	$a - x$	C
2	0·01832	0·03418	5·10
4	0·02709	0·02541	5·08
9	0·03712	0·01538	5·11
20	0·04410	0·00840	5·01
			$C = 5{\cdot}08$

Tabelle 15.

Lösungen aus 0·1240 g Säure, 20·00 ccm 0·1050-norm. Baryt, 20·00 ccm 0·4200-norm. $BaCl_2$ und 60·00 ccm. Wasser.

$a = b = 0{\cdot}01050.\quad [ba^{\cdot}] = 0{\cdot}1050.\quad [Cl'] = 0{\cdot}0840.$

t	x	$a - x$	C
4	0·00187	0·00863	5·16
9	0·00347	0·00703	5·22
20	0·00544	0·00506	5·12
45	0·00739	0·00311	5·03
			$C = 5{\cdot}13$

Eine Zusammenstellung der Messungen mit Baryumion als Katalysator zeigt:

Tabelle 16.

$a = b$	$[ba^{\cdot}]$	C	$C_{ba} = C.[ba^{\cdot}]^{-1/7}$
0·00525	0·01050	3·71	7·11
0·01050	0·02100	4·11	7·14
0·02625	0·05250	4·55	6·93
0·05250	0·1050	5·08	7·01
0·01050	0·1050	5·13	7·08
			$C_{ba} = 7{\cdot}05$

c) Versuche mit gemischten Basen.

Tabelle 17.

Lösungen aus 0·1304 g Säure, 30·50 ccm 0·05525-norm. Natron und 5·00 ccm 0·1050-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}03113.\quad [Na^{\cdot}] = 0{\cdot}04747.\quad [ba^{\cdot}] = 0{\cdot}01479.$

t	x	$a - x$	C
3	0·00846	0·02267	4·00
7	0·01429	0·01684	3·89
16	0·02079	0·01034	4·04
40	0·02588	0·00525	3·96
			$C = 3{\cdot}97$

$$C_{\text{ber.}} = \sqrt[7]{(5{\cdot}48)^7 \,.\, 0{\cdot}04747 + (7{\cdot}05)^7 \,.\, 0{\cdot}01479} = 4{\cdot}11.$$

Tabelle 18.

Lösungen aus 0·1304 g Säure, 11·50 ccm 0·05525-norm. Natron und 15·00 ccm 0·1050-norm. Baryt.

$a = b = 0{\cdot}04170$. $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}02398$. $[ba^{\cdot}] = 0{\cdot}05942$.

t	x	$a-x$	C
2	0·01169	0·03001	4·67
4	0·01830	0·02340	4·69
9	0·02694	0·01476	4·86
20	0·03328	0·00842	4·74
			$C = 4{\cdot}74$

$$C_{\text{ber.}} = \sqrt[7]{(5{\cdot}48)^7 \, . \, 0{\cdot}02398 + (7{\cdot}05)^7 \, . \, 0{\cdot}05942} = 4{\cdot}76.$$

4. Versuche über die sauere Verseifung.

a) Die Acetylglykolsäure in eigener Lösung.

Tabelle 19.

Je 20·00 ccm des Reaktionsgemisches werden mit 0·1050-norm. Baryt und Phenolphtalein titriert. x und $a - x$ werden in ccm Lauge angegeben. $a = 0{\cdot}0500$ Mol/Liter $= 9{\cdot}52$ ccm Lauge[1]).

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
168	11·19	1·67	7·85	0·00115
408	13·02	3·50	6·02	0·00112
721	14·68	5·16	4·36	0·00106
1345	16·50	6·98	2·54	0·00098
				$C = 0{\cdot}00118$ (extrapoliert)

Tabelle 20.

Je 10·00 ccm werden wie in Tabelle 19 titriert. $a = 0{\cdot}1000$ Mol/Liter $= 9{\cdot}52$ ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
144	11·42	1·90	7·62	0·00155
312	13·07	3·55	5·97	0·00150
552	14·77	5·25	4·27	0·00145
1032	16·65	7·13	2·39	0·00134
				$C = 0{\cdot}00160$ (extrapoliert)

b) Mit Zusatz von Chlorwasserstoffsäure.

Tabelle 21.

Titrierungen wie in Tabelle 20. $a = 0{\cdot}1000$ Mol/Liter $= 9{\cdot}52$ ccm Lauge. $[HCl] = 0{\cdot}0100$ Mol/Liter $= 0{\cdot}95$ ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
24	10·98	0·51	9·01	0·00229
97	12·40	1·93	7·59	0·00234
216	14·14	3·67	5·85	0·00225
384	15·92	5·45	4·07	(0·00221)
672	17·78	7·31	2·21	(0·00217)
				$C = 0{\cdot}00229$

[1]) t_s = Zeit in Stunden. $C = \frac{1}{0{\cdot}4343\, t_s} \log \frac{a}{a-x}$.

Tabelle 22.

Titrierungen wie in Tabelle 19. a = 0·0500 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
[HCl] = 0·0200 Mol/Liter = 3·81 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
48	14·56	1·23	8·29	0·00288
144	16·55	3·22	6·30	0·00287
312	18·97	5·64	3·88	0·00288
552	20·86	7·53	1·99	0·00284
				C = 0·00287

Tabelle 23.

Titrierungen wie in Tabelle 20. a = 0·1000 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
[HCl] = 0·0200 Mol/Liter = 1·90 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
71	13·36	1·94	7·58	0·00321
167	15·31	3·89	5·63	0·00314
311	17·37	5·95	3·57	0·00315
527	19·00	7·58	1·94	(0·00302)
				C = 0·00317

Tabelle 24.

Titrierungen wie in Tabelle 19. a = 0·0500 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
[HCl] = 0·0400 Mol/Liter = 7·62 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
52	19·23	2·09	7·43	0·00477
126	21·50	4·36	5·16	0·00486
220	23·39	6·25	3·27	0·00486
364	25·02	7·88	1·64	0·00483
				C = 0·00483

Tabelle 25.

Titrierungen wie in Tabelle 20. a = 0·1000 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
[HCl] = 0·0400 Mol/Liter = 3·81 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
48	15·42	2·09	7·43	0·00516
96	17·06	3·73	5·79	0·00518
167	18·79	5·46	4·06	0·00510
287	20·66	7·33	2·19	0·00512
				C = 0·00514

Tabelle 26.

Titrierungen wie in Tabelle 20. a = 0·1000 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
[HCl] = 0·0800 Mol/Liter = 7·62 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a-x$	C
24	19·02	1·88	7·64	0·00917
48	20·60	3·46	6·06	0·00941
95	22·71	5·57	3·95	0·00926
189	25·00	7·86	1·66	0·00924
				C = 0·00927

c) Mit Zusatz von Salpetersäure.

Tabelle 27.

Titrierungen wie in Tabelle 19. a = 0·0500 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
$[HNO_3]$ = 0·0200 Mol/Liter = 3·81 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a - x$	C
73	15·15	1·82	7·70	0·00291
169	17·00	3·67	5·85	0·00288
336	19·23	5·90	3·62	0·00288
577	21·05	7·72	1·80	0·00289
				C = 0·00289

Tabelle 28.

Titrierungen wie in Tabelle 20. a = 0·1000 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
$[HNO_3]$ = 0·0200 Mol/Liter = 1·90 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a - x$	C
73	13·14	1·99	1·53	0·00321
170	15·41	3·99	5·53	0·00320
312	17·33	5·91	3·61	0·00311
				C = 0·00317

Tabelle 29.

Titrierungen wie in Tabelle 19. a = 0·0500 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
$[HNO_3]$ = 0·0400 Mol/Liter = 7·62 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a - x$	C
47	19·10	1·96	7·56	0·00490
120	21·36	4·22	5·30	0·00488
216	23·34	6·20	3·32	0·00489
359	25·00	7·86	1·66	0·00487
				C = 0·00488

Tabelle 30.

Titrierungen wie in Tabelle 20. a = 0·1000 Mol/Liter = 9·52 ccm Lauge.
$[HNO_3]$ = 0·0400 Mol/Liter = 3·81 ccm Lauge.

t_s	ccm Lauge	x	$a - x$	C
45	15·31	1·98	7·54	0·00518
96	17·06	3·73	5·79	0·00518
169	18·86	5·53	3·99	0·00515
311	20·95	7·62	1·90	0·00518
				C = 0·00517

d) Theoretisches über die sauere Verseifung.

Wie Tabelle 19 und 20 zeigen, wird die Geschwindigkeitskonstante in rein wässerigen Lösungen kleiner mit steigendem Umsatz, was sich zum Teil daraus erklärt, dass die entstehenden Säuren, Glykolsäure und Essigsäure, viel schwächer als die Acetylglykolsäure sind, so dass die Wasserstoffionkonzentration während der Reaktion immer kleiner wird. Andrerseits geht aus allen mitgeteilten Messungen hervor, dass die Geschwin-

digkeitskonstanten nicht genau proportional den Wasserstoffionkonzentrationen sind, sondern hier wie bei der Acetyläpfelsäure zu langsam steigen, wenn die Katalysatorkonzentration erhöht wird. Die Ursache hierzu dürfte in beiden Fällen dieselbe sein, nämlich dass das Säureanion so verhältnismässig schnell verseift wird, dass man auch in mit Mineralsäuren versetzten Lösungen Rücksicht zu der kleinen Konzentration dieses Ions nehmen muss. Man hat also mit den folgenden Reaktionen zu rechnen:

$$\text{I.} \quad HOCOCH_2OCOCH_3 \rightleftarrows \overset{+}{H} + \overset{-}{O}COCH_2OCOCH_3,$$

$$\text{II.} \quad \overset{-}{O}COCH_2OCOCH_3 + H_2O = \overset{-}{O}COCH_2OH + HOCOCH_3,$$

$$\text{III.} \quad HOCOCH_2OCOCH_3 + H_2O = HOCOCH_2OH + HOCOCH_3,$$

von denen Reaktion I unmessbar schnell vor sich geht, so dass (wenn HA die Acetylglykolsäure bedeutet) immer $[H^{\cdot}][A'] = k[HA]$ sein muss, und also, wenn die Verseifung des Säureanions sowohl als der undissociierten Säure den gewöhnlichen Gesetzen der Esterverseifung folgen:

$$\frac{dx}{dt} = C_1[H^{\cdot}][A'] + C_2[H^{\cdot}][HA] = C_1k[HA] + C_2[H^{\cdot}][HA].$$

Wenn die Konzentration der undissociierten Säure gleich der Totalkonzentration gesetzt wird, erhalten wir:

$$\frac{dx}{dt} = (C_1k + C_2[H^{\cdot}])(a - x).$$

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeitskonstante und der Wasserstoffionkonzentration soll also durch die lineare Gleichung:

$$C = P + Q[H^{\cdot}]$$

repräsentiert sein. Da nun die zugesetzten Katalysatorsäuren bei den benutzten Konzentrationen nicht vollständig dissociiert sind, aber andrerseits auch eine katalytische Wirkung von den undissociierten Chlorwasserstoff- und Salpetersäuremolekülen ausgeübt werden kann[1]), eine Wirkung, welche sich kaum aus den hier mitgeteilten Messungen berechnen lässt, so scheint es mir am besten, die Wasserstoffionkonzentration einfach gleich der ganzen Menge der zugesetzten starken Säure zu setzen, wodurch die beiden Fehler einander einigermassen kompensieren. Ausserdem muss die Katalysatorkonzentration um die aus der Acetylglykolsäure selber stammenden Wasserstoffionen korrigiert werden. Bei der Berechnung dieser Korrektionen wurde die Affinitätskonstante der Acetylglykolsäure $k = 0{\cdot}00122$ benutzt, und für die anwesenden

[1]) Siehe besonders H. C. S. Snethlage, Z. f. Elektroch. 18, 539 (1912).

Mineralsäuren wurden die in Tabelle 31 aufgeführten Dissociationsgrade angenommen[1]):

Tabelle 31.

Konzentration des HCl, bzw. der HNO_3	Dissociations-grad
0·01	0·97
0·02	0·96
0·04	0·95
0·08	0·93

Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurde $P = 0{\cdot}00044$ und $Q = 0{\cdot}108$ gefunden. In Tabelle 32 ist also $C_{\text{ber.}} = 0{\cdot}00044 + 0{\cdot}108[H^{\cdot}]$. Wie ersichtlich, stimmen die berechneten und die gefundenen C-Werte vorzüglich überein, und es scheint mir, dass die Untersuchung von Anschütz[2]) und seinen Mitarbeitern über den Zusammenhang zwischen Verseifungsgeschwindigkeit und Konstitution acetylierter Oxysäuren viel an Interesse gewinnen würde, wenn nicht nur die Bruttogeschwindigkeit der Verseifung bestimmt wird, sondern auch die Konstanten P und Q für mehrere Säuren ermittelt werden.

Tabelle 32.

a	Katalysator	Konzentration	$[H^{\cdot}]_{\text{korr.}}$	C	$C_{\text{ber.}}$	$C/[H^{\cdot}]$
0·0500	—	—	0·0072	0·00118	0·00122	0·164
0·1000	—	—	0·01045	0·00160	0·00157	0·153
0·1000	HCl	0·0100	0·0169	0·00229	0·00227	0·136
0·0500	HCl	0·0200	0·0228	0·00287	0·00290	0·126
0·1000	HCl	0·0200	0·0250	0·00317	0·00314	0·127
0·0500	HNO_3	0·0200	0·0228	0·00289	0·00290	0·127
0·1000	HNO_3	0·0200	0·0250	0·00317	0·00314	0·127
0·0500	HCl	0·0400	0·0415	0·00483	0·00492	0·116
0·1000	HCl	0·0400	0·0430	0·00514	0·00508	0·120
0·0500	HNO_3	0·0400	0·0415	0·00488	0·00492	0·118
0·1000	HNO_3	0·0400	0·0430	0·00517	0·00508	0·120
0·1000	HCl	0·0800	0·0816	0·00927	0·00925	0·114

5. Zusammenfassung.

Die alkalische Verseifung der Acetylglykolsäure ist eine rein bimolekulare Reaktion. Die Geschwindigkeitskonstanten sind proportional der siebenten Wurzel aus der Konzentration des anwesenden Kations.

Bei 25·0° sind die Katalysekonstanten der beiden untersuchten Kationen: $C_{Na} = 5{\cdot}48$ und $C_{ba} = 7{\cdot}05$.

---

[1]) Die Zahlen sind der Abhandlung von K. Drucker: „Die Anomalie der starken Elektrolyte", Sammlung Ahrens, X, 112 (1905), S. 23 und 26, entnommen

[2]) A. a. O.

Sind Natrium- und Baryumionen gleichzeitig anwesend, lässt sich der katalytische Effekt gut durch die Gleichung:

$$C = \sqrt[7]{C^7_{Na}[Na^{\cdot}] + C^7_{ba}[ba^{\cdot}]}$$

wiedergeben.

Bei der sauren Verseifung folgt die Reaktion dem monomolekularen Zeitgesetz, wenn so viel Katalysatorsäure anwesend ist, dass die Wasserstoffionenkonzentration während der Reaktion nicht merkbar vermindert wird. Bei 25·0° wird der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitskonstante und Konzentration des Katalysators (Wasserstoffions) durch die Gleichung:

$$C = 0{\cdot}00044 + 0{\cdot}108\,[H^{\cdot}]$$

repräsentiert. Diese Formel wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, dass das Anion der Acetylglykolsäure bedeutend (gemäss den Zahlenwerten auf P und k 5 mal) schneller als die undissociierte Säure verseift wird.

Die Affinitätskonstante der Acetylglykolsäure bei 25·0° ist $k = 0{\cdot}00122$.

III. Theoretisches über die Kationkatalyse.

1. Allgemeines.

Da ich dank den Untersuchungen von mir selber[1]) und meinen Mitarbeitern[2]) jetzt über 15 Fällen von „Kationkatalyse" orientiert bin, werde ich versuchen, den gemachten Beobachtungen eine präliminäre theoretische Bearbeitung zu unterziehen. Dies scheint mir um so mehr angemessen, weil mehrere Verfasser sich schon über das Wesen meiner Kationkatalyse geäussert haben, und mir dabei Meinungen zugeschrieben haben, welche ich wenigstens nicht bewusst ausgedrückt habe, Eventualitäten, denen ich glaubte vorgebeugt zu haben, indem ich in meiner ersten Mitteilung ausdrücklich bemerkte, „dass ich auf keine theoretischen Darlegungen eingehen möchte, ehe ich mit der Experimentaluntersuchung einigermassen fertig sein würde".

Um keine neuen, ad hoc gemachten, Annahmen machen zu müssen, scheint mir nur der Ausweg übrig zu bleiben, nachzusehen, ob die von dem Kation, $M^{\cdot}$, verursachte Anwesenheit undissociierter Salz- und Basenmoleküle für die beobachteten Verhältnisse verantwortlich gemacht werden kann. Dies sollte dann bedeuten, dass die Reaktionen II und III (und IV) in dem folgenden Schema:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 147 (1912) und **80**, 573 (1912). Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2997 (1912).

[2]) Hj. Johansson, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 621 (1912) und **81**, 573 (1912). — L. Smith, Zeitschr. f. physik. Cemie **81**, 339 (1912).

$$\begin{aligned}
&\text{I.} \quad A' + OH' &&= X + \cdots \\
&\text{II.} \quad MA + OH' &&= M^{\cdot} + X + \cdots \\
&\text{III.} \quad A' + MOH &&= M^{\cdot} + X + \cdots \\
&\text{IV.} \quad MA + MOH &&= 2M^{\cdot} + X + \cdots
\end{aligned}$$

so viel schneller als Reaktion I vor sich gehen, dass sie kinetisch merkbar werden, obgleich die Konzentration der undissociierten Moleküle, da es sich um starke Elektrolyte in verdünnten Lösungen handelt, nur sehr klein sein kann.

Dass einem elektrisch neutralen Molekül und einem zugehörigen Ion ein verschiedenes Reaktionsvermögen zukommen kann, ist nun gar keine Neuigkeit, aber erst während der letzten Jahre hat man begonnen, in rein kinetischen Arbeiten auch bei starken Elektrolyten (z. B. Senter, Acree, Stieglitz, Krapiwin) und sogar bei Reaktionen, welche bisher als rein ionenkatalytische angesehen wurden (Acree, Goldschmidt, Bredig, Snethlage), hierzu Rücksicht zu nehmen. Da die von mir untersuchten Systeme und Reaktionen aussergewöhnlich einfach sind, und da die dabei von den Metallionen hervorgerufenen Effekte oft ganz verblüffend gross sind, so dürfte es lohnend sein können, zu versuchen, hier der wirklichen Ursache des grössern Reaktionsvermögens der undissociierten Moleküle nachzuspüren. Notwendig wird es übrigens, sich hierüber eine konkrete Vorstellung zu verschaffen, wenn man sich nicht nur mit der Feststellung der rein physikalisch-chemischen Gesetze begnügen will, sondern auch nach konstitutiven und konfigurativen Beziehungen sucht.

Zu dem genannten Zweck habe ich nun den folgenden Ansatz gemacht. Damit eine Reaktion zwischen zwei Molekülen stattfinden kann, müssen sie erstens einander hinreichend nahe kommen (sagen wir einfach „zusammenstossen"), und zweitens müssen sich beide in einem solchen eigenen Zustand (Schwingungszustand, van 't Hoff, Hydratationsgrad usw.) befinden, dass eine Umsetzung erfolgt, ehe sie sich wieder voneinander entfernt haben. Die Geschwindigkeitskonstante einer bimolekularen Reaktion ist also ein Produkt von wenigstens vier Faktoren[1]): k_e, welches den Zeit- und Masseneinheiten entspricht, k_z, welches die Häufigkeit der Zusammenstösse repräsentiert, und k_i, bzw. k_j, welche die relative Anzahl der beiden Arten Moleküle repräsentieren, welche eben beim Zusammenstossen einer Reaktion fähig sind, und welche also gewissermassen der Geschwindigkeitskonstante einer echt monomolekularen Reaktion entsprechen. Die Frage, in welchem Sinn k_i und k_j durch die elektrolytische Dissociation geändert werden, führt zum Teil in ein

[1]) Konstante Temperatur natürlich vorausgesetzt.

stereochemisches Gebiet, wo unser exaktes Wissen zurzeit fast gleich Null ist, und nicht viel besser steht es mit der Frage, in welchem Umfang die gelösten Stoffe mit dem Lösungsmittel vereinigt sind, und welche Bedeutung solche Hydrate usw. für die Reaktionsfähigkeit haben. Es ist somit vorläufig nur möglich, zu erwägen, bei welcher der Reaktionen I—IV der Faktor k_s am wahrscheinlichsten den kleinsten oder den grössten Wert hat, und es ergibt sich wohl dann von selbst, dass dieser Faktor bei der Reaktion I verhältnismässig sehr klein sein muss, weil die beiden negativen elektrischen Ladungen einander gegenseitig abstossen[1]), so dass nur Ionen mit hinreichend grossen Eigengeschwindigkeiten einander so nahe kommen können, dass eine Reaktion stattfinden kann. Über die relativen Grössen der k_s der drei andern Reaktionen möchte ich nicht einmal eine Vermutung äussern, aber da die Konzentration der undissociierten Moleküle in den Fällen, um welche es sich hier handelt, nur klein sind, dürfte schon deswegen Reaktion IV vernachlässigt werden können.

Da nun die Konzentration der undissociierten Moleküle durch Zusatz von Kationen vergrössert wird, ist es also hiernach wohl begreiflich, warum die Geschwindigkeitskonstanten mit dem Gehalt an solchen Ionen grösser werden[2]). Was den Zusammenhang zwischen dem katalytischen Effekt und der Natur, Zusammensetzung, Konstitution und Konfiguration der Ionen $M^{\cdot}$ und A' anbelangt, so scheint es mir zu früh, hierauf einzugehen, aber ich bin sicher, dass kombinierte kinetische und organische (besonders stereochemische) Untersuchungen bemerkenswerte Resultate geben werden[3]).

Nach dem obigen Schema (mit Komplettierungen, wenn mehrwertige Ionen anwesend sind) lassen sich alle unsere Beispiele von Kationkatalyse bei alkalischen Zersetzungen deuten, nämlich: die Überführung von dihalogensubstituierten Säuren in monohalogensubstituierte, ungesättigte Säuren, von Monobrombernsteinsäure in Fumarsäure, von Halogenhydrinsäuren in Glycidsäuren, von monohalogensubstituierten Säuren in Al-

[1]) In dieser Weise erklärt J. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 81 (1909) und **67**, 257 (1909), warum die Geschwindigkeitskonstante für die alkalische Verseifung der ersten Estergruppe eines neutralen Esters einer zweibasischen Säure sehr viel grösser als dieselbe Konstante für die zweite Gruppe ist.

[2]) Ganz undenkbar ist es wohl auch nicht, dass das Kation den reaktionshemmenden Einfluss der elektrischen Ladung eines Anions in irgend einer andern Weise paralysieren kann.

[3]) Vergleiche meine Abhandlung: Stereochemie der halogensubstituierten Bernsteinsäuren, Mitteilung I, Journ. f. prakt. Chemie [2] **87**, 456 (1913) und besonders die nächste, bald erscheinende Mitteilung.

koholsäuren durch direkte Substitution des Halogens gegen Hydroxyl, und die Verseifung acetylierter Oxysäuren.

Es ist ja selbstverständlich, dass die obige Überlegung auch gültig sein kann, wenn die andere Reaktionskomponente auch ein Salz und nicht eben eine Base ist. Um dies zu prüfen, habe ich begonnen, die Kinetik der Umsetzung von halogensubstituierten Säuren mit Xanthogenaten und andern Thiocarbonaten zu studieren. Auch habe ich einem Studierenden vorgeschlagen, die Slatorschen Untersuchungen[1]) über die Umsetzungen mit Thiosulfaten von diesem Gesichtspunkt aufzunehmen, aber da neulich die Abhandlungen von S. Krapiwin[2]) zu erscheinen begannen, wurde diese Arbeit eingestellt. Die bisherigen Resultate von Krapiwin stehen in Übereinstimmung mit der obigen Überlegung, und Krapiwin selber meint auch, dass der Einfluss von Änderungen der Verdünnung und von Salzzusätzen auf dem grössern Reaktionsvermögen undissociierter Salzmoleküle beruht.

Auch lässt sich in ähnlicher Weise voraussehen, dass man eine „Anionenkatalyse" bei solchen Reaktionen erwarten kann, wo die direkt reagierenden Radikale in den Teilen zweier Moleküle gebunden sind welche bei der elektrolytischen Dissociation als Kationen abgespalten· werden. Um vielleicht auf ein solches Verhältnis zu stossen, habe ich eine Untersuchung über die Kinetik der sauren Verseifung von Aminosäureestern begonnen.

Befinden sich die einander substituierenden Radikale in im verschiedenen Sinn geladenen Ionen, ist offenbar anzunehmen, dass hier die Reaktion durch die Attraktion zwischen den entgegengesetzten elektrischen Ladungen unterstützt wird, und Zurückdrängung der Dissociation durch Zusatz von andern Kationen oder Anionen wird also eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben. Ein solcher Effekt wird aber, wie leicht einzusehen, nur bemerkbar sein können, wenn nicht beide reagierenden Stoffe starke Elektrolyte sind. Ein Beispiel hiervon liefert die saure Verseifung der acetylierten Säuren, bei denen gefunden wurde, dass die Anionen viel schneller als die undissociierten Säuren verseift werden. Die Gültigkeit dieser Überlegung in dem angeführten Fall setzt indessen voraus, dass das positive, wasserstoffhaltige Ion bei der sauren Verseifung eines Carbonsäureesters in direkte Wechselwirkung mit dem Ester tritt, und dass diese Wechselwirkung eben die Zeitreaktion ist. Von

[1]) Journ. Chem. Soc. **85**, 1287 (1904); **87**, 481 (1905) und **95**, 93 (1909).

[2]) Journ. Chim. Phys. **10**, 289 (1912) (Chem. Zentralbl. 1913, I, 603) und Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 439 (1913).

den vielen Mechanismen, welche für die Esterverseifung vorgeschlagen sind[1]), scheinen mir besonders die zwei folgenden diese Forderung zu genügen:

Ia. $R_1COOR_2 + H^{\cdot} \rightleftarrows R_1CO^{\cdot} + HOR_2$ langsam
Ib. $R_1CO^{\cdot} + H_2O \rightleftarrows R_1COOH + H^{\cdot}$ schnell
und:
IIa. $H^{\cdot} + xH_2O \rightleftarrows H(H_2O)_x^{\cdot}$ schnell
IIb. $R_1COOR_2 + H(H_2O)_x^{\cdot} = R_1COOH + HOR_2 + H(H_2O)_{x-1}^{\cdot}$ langsam.

Die erste, von van 't Hoff stammende Formulierung habe ich aus stereochemischen (wie ich aber jetzt glaube nicht ganz zuverlässigen) Gründen für die saure Verseifung der Acetyläpfelsäure in verdünnter wässeriger Lösung vorgezogen, und sie schien mir ausserdem sehr bemerkenswert, weil sie die Zusammenfassung vieler andern Reaktionen von Carbonsäurederivaten, wie Säureanhydriden und Säurehalogeniden, unter einen gemeinsamen Gesichtspunkt erlaubt. Jede Hypothese über die Verseifung muss aber auch vereinbar mit den Verhältnissen bei dem reziproken Vorgang, der Esterifizierung, sein, wobei ganz besonders die ausgedehnten Arbeiten von H. Goldschmidt[2]) zu berücksichtigen sind, und wenn auch die Reaktionsserie I hierbei nicht ganz unanwendbar sein dürfte, so ist wohl jedoch der zweiten Formulierung in dieser Hinsicht der Vorzug zu geben.

Da natürlich auch anziehende und abstossende (wenn auch vielleicht verhältnismässig schwächere) Kräfte zwischen einem ionisierten und einem elektrisch neutralen Radikal wirken können, so komme ich zum Schluss[3]) zu der Anschauung, dass meine „Kationkatalyse" und die sogenannte „Neutralsalzwirkung" im grossen und ganzen derselben Art sind, und in der Tat wird es ja jetzt versucht[4]), die Neutralsalzwirkung („normal salt effect" von Acree) auf das Reaktionsvermögen undissociierter Katalysatormoleküle zurückzuführen.

2. Von andern Autoren geäusserte Meinungen.

In einem in der deutschen Bunsengesellschaft[5]) gehaltenen Vortrag hat G. Bredig die Resultate der unter seiner Leitung von W. S. Millar

[1]) Wegen Literatur siehe bei S. F. Acree, Americ. Chem. Journ. **39**, 145 (1908) und **48**, 352 (1912).

[2]) Letzte Abhandlung, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 30 (1913).

[3]) Diese Meinung habe ich zum ersten Male in einem den 30. März 1912 gehaltenen Vortrag ausgesprochen, siehe Svensk kemisk tidskrift **24**, 94 (1912). — Vergleiche auch Hj. Johansson, Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 635 (1912).

[4]) H. C. S. Snethlage, Z. f. Elektroch. **18**, 539 (1912); S. F. Acree, Americ. Chem. Journ. **48**, 352 (1912). [5]) Z. f. Elektroch. **18**, 539 (1912).

und H. Braune ausgeführten Untersuchungen über die Säurekatalyse der Zersetzung des Diazoessigesters in absolutem und in wasserarmem Alkohol mitgeteilt. Diese Arbeiten haben unter anderem ergeben, dass auch den undissociierten Säuremolekülen ein beschleunigender Einfluss zugeschrieben werden muss. Zum Schluss sagt Bredig: „Erwähnt sei noch, dass auch die interessanten Befunde von Bror Holmberg über die Einwirkung von Basen auf Dibrombernsteinsäuren ergeben haben, dass diese keineswegs bei verschiedenen Basen bei gleicher *OH*-Ionenkonzentration die gleiche ist. Während Holmberg geneigt ist, diese Unterschiede einer spezifischen katalytischen Wirkung der verschiedenen Kationen der Basen zuzuschreiben, möchte ich glauben, dass hier vielleicht auch ebensogut eine verschiedene kinetische Wirkung der undissociierten Basenmoleküle, bzw. ihrer Komplexe mit dem Lösungsmittel die Erklärung bildet[1])".

S. F. Acree[2]) sagt über die alkalische Esterverseifung: „It may be that both the hydroxyl ions and the nonionized bases react with esters in ordinary saponification" und dazu in einer Fussnote: „This seems clearly to be the case in some recent studies by Holmberg and Johansson on the removal of halogens from the salts of halogenated acids by the action of alkalies."

Schliesslich ist G. Senter[3]) zu der Auffassung gelangt, dass bei der Hydrolyse von der Bromessigsäure als Natriumsalz die Bildung einer Estersäure:

$$CH_2BrCOONa + CH_2BrCOONa = CH_2(OCOCH_2Br)COONa + NaBr$$

eine wichtige Stufe der Umsetzung ist. Die Bildung solcher Estersäuren soll nun auch meine Kationkatalyse erklären, denn Senter meint: „Es ist von Schwab in van't Hoffs Laboratorium die Beobachtung gemacht worden, dass die Hydrolyse von chloressigsaurem Natrium in verdünnter Lösung proportional der Konzentration des Salzes verläuft, aber in konzentrierter Lösung schneller, als die Konzentration zunimmt. Ähnliche Resultate sind in der letzten Zeit von Holmberg und von Johansson gefunden und vom erstgenannten als durch katalytische Wirkung der Kationen verursacht angesehen worden — eine „Erklärung", welche den eigentlichen Kern der Sache nicht berührt. — Eine plausible Erklärung der in Frage kommenden Beschleunigung

[1]) Dasselbe hat mir Herr Bredig brieflich mitgeteilt. Als ich diesen Brief bekam, hatte ich schon vor zwei Monaten (siehe Anmerkung 3, S. 468) meine oben dargelegte Meinung skizziert, wovon allerdings Herr Bredig nichts wissen konnte.

[2]) Americ. chem. Journ. **48**, 361 (1912).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 2321 (1912).

kann nun auf Grund der oben entwickelten Ansichten bezüglich solcher Reaktionen gegeben werden. In den von mir untersuchten Fällen ist die Entstehung der Doppelverbindung — als bimolekulare Reaktion — nur in konzentrierter Lösung von Wichtigkeit, und da solche Verbindungen in wässeriger Lösung ziemlich schnell gebildet und verseift werden, muss die Reaktion in konzentrierter Lösung verhältnismässig schneller verlaufen."

Inwieweit ich mit den Herren Bredig und Acree einverstanden bin, geht aus dem in dem vorigen Kapitel Gesagten hinreichend hervor. Nur möchte ich gegen Herrn Bredig bemerken, dass ich an keiner Stelle von einer „spezifischen" katalytischen Wirkung der Kationen gesprochen habe, und noch weniger habe ich, wie Herr Senter zu glauben scheint, durch Annahme einer solchen Wirkung der Kationen, die von mir entdeckten Verhältnisse erklären wollen. Eben um keine vorausgefasste Meinungen auszudrücken, habe ich die Katalyseterminologie benutzt, und dass dies richtig war, solange der empirische Charakter der Untersuchung auch in der wörtlichen Darlegung der Resultate bewahrt werden sollte, wird wohl niemand bestreiten können.

Was Herrn Senters Estersäurehypothese anbelangt, so habe ich sie schon vom Anfang her als sehr bemerkenswert angesehen. Wenn aber Herr Senter meint, dass der bimolekulare Verlauf einer Estersäurebildung auch eine „plausible Erklärung" für die von mir und Johansson in den von Herrn Senter zitierten Abhandlungen als neue angegebenen Beobachtungen geben kann, so muss ich zugestehen, dass es mir unmöglich gewesen ist, dies einzusehen. Ich bin vielmehr so kühn, vorauszusagen, dass auch die Geschwindigkeit der Estersäurebildung, wo eine solche Reaktion möglich ist, eine Funktion der Natur und Konzentration des anwesenden Kations ist, und dass dies bei der alkalischen Verseifung dieser Estersäuren der Fall ist, kann wohl wegen der mit den Acetyläpfel- und -glykolsäuren erhaltenenResultate nicht bezweifelt werden.

Zum Schluss sei erwähnt, dass in einem so allbekannten Werk wie Nernsts Theoretische Chemie [dritte Auflage (1900) S. 521] ausdrücklich bemerkt wird, dass es noch nicht geprüft sei, ob bei der alkalischen Hydrolyse der Chloressigsäure nur der Dissociationsgrad und nicht die Natur des „positiven Radikals" der Base für die Reaktionsgeschwindigkeit massgebend ist. In diesem speziellen Fall wurde die experimentelle Prüfung zuerst von Johansson vorgenommen, obgleich Herr Senter sich seit vielen Jahren mit dem Studium der Hydrolyse halogensubstituierter Säuren beschäftigt hat und dabei oft in den Diskussionen seiner Messungen zwischen Salzmolekülen und Ionen unter-

schieden hat. Hieraus geht wohl hinreichend hervor, in welchem Mass Herr Senter unsere Kationkatalyse antizipiert hat. Es ist sehr möglich, dass ich die Bedeutung unserer Beobachtungen überschätze, aber der kleinen Mühe, einmal Natron gegen Baryt zu vertauschen, könnten sie wohl doch wert sein.

3. Zusammenhang zwischen Kationenkonzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten.

Gemäss der im ersten Kapitel gemachten Überlegungen haben wir die folgenden Reaktionen zu berücksichtigen:

$$MA \rightleftarrows M^{\cdot} + A' \qquad MOH \rightleftarrows M^{\cdot} + OH'$$

$$A' + OH' = X + \ldots \qquad MA + OH' = M^{\cdot} + X + \ldots$$

$$A' + MOH = M^{\cdot} + X + \ldots \qquad MA + MOH = 2M^{\cdot} + X + \ldots$$

Die beiden ersten Gleichgewichte stellen sich momentan ein, und wenn wir annehmen, dass sie dem Massenwirkungsgesetz folgen, und dass die Konzentrationen der undissociierten Moleküle neben den Konzentrationen der Ionen vernachlässigt werden können, bekommen wir:

$$[MA] = \frac{1}{k_1}[M^{\cdot}].[A'] \quad \text{und:} \quad [MOH] = \frac{1}{k_2}[M^{\cdot}].[OH']$$

oder: $$[MA] = \frac{1}{k_1}[M^{\cdot}](a-x) \quad \text{und:} \quad [MOH] = \frac{1}{k_2}[M^{\cdot}](b-x).$$

Die Bruttogeschwindigkeit der Reaktion wird also:

$$\frac{dx}{dt} = C_1(a-x)(b-x) + \frac{C_2}{k_1}[M^{\cdot}](a-x)(b-x)$$

$$+ \frac{C_3}{k_2}[M^{\cdot}](a-x)(b-x) + \frac{C_4}{k_1 . k_2}[M^{\cdot}]^2(a-x)(b-x)$$

oder: $$\frac{dx}{dt} = (a-x)(b-x)(P + Q[M^{\cdot}] + R[M^{\cdot}]^2).$$

Wenn die letzte Reaktion vernachlässigt werden kann, erhalten wir den linearen Zusammenhang:

$$C = P + Q[M^{\cdot}],$$

wobei die Konstante P unabhängig von der Natur und Konzentration des anwesenden Kations sein soll.

Dank mehr oder weniger gewagten Approximationen gelangt man auch bei mehrwertigen Ionen zu demselben Ausdruck, und unten wird gezeigt, inwieweit die Messungen sich durch diese und durch die Funktion $C = C_M[M^{\cdot}]^d$ wiedergeben lassen.

Tabelle 33.

Rac. Dibrombernsteinsäure und Natron.

$C_{P,Q} = 1{\cdot}21 + 8{\cdot}22\,[Na^{\cdot}]. \quad C_d = 3{\cdot}95\,[Na^{\cdot}]^{0{\cdot}20}.$

$[Na^{\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	C_{PQ}	C_d
0·0367	1·51	1·51	1·51
0·0518	1·64	1·64	1·67
0·0742	1·85	1·82	1·86
0·0933	1·95	1·98	1·98
0·1126	2·15	2·14	2·10

Rac. Dibrombernsteinsäure und Kali ergab für $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}05155$ $C = 1{\cdot}56$ und für $[K^{\cdot}] = 0{\cdot}0981$ $C = 1{\cdot}85$, woraus $P = 1{\cdot}24$, $Q = 6{\cdot}23$ und $d = 0{\cdot}265$.

Dieselbe Säure und Baryt ergab für $[Ba^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}0259$ $C = 5{\cdot}09$ und für $[Ba^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}0466$ $C = 6{\cdot}22$, woraus $P = 3{\cdot}68$, $Q = 54{\cdot}6$ und $d = 0{\cdot}34$.

Dieselbe Säure und Kalk ergab für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}00774$ $C = 7{\cdot}39$ und für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0{\cdot}01603$ $C = 9{\cdot}38$, woraus $P = 5{\cdot}53$, $Q = 240$ und $d = 0{\cdot}33$.

Tabelle 34.

α, β-Dibrompropionsäure und Natron.

$C_{PQ} = 7{\cdot}26 + 20{\cdot}8\,[Na^{\cdot}]. \quad C_d = 12{\cdot}5\,[Na^{\cdot}]^{0{\cdot}133}.$

$[Na^{\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	C_{PQ}	C_d
0·0268	7·73	7·82	7·72
0·0533	8·44	8·37	8·46
0·1050	9·27	9·44	9·26

Tabelle 35.

α, β-Dibrompropionsäure und Kali.

$C_{PQ} = 6{\cdot}75 + 21{\cdot}5\,[K^{\cdot}]. \quad C_d = 11{\cdot}95\,[K^{\cdot}]^{0{\cdot}133}.$

$[K^{\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	C_{PQ}	C_d
0·0218	7·21	7·22	7·19
0·0440	7·81	7·70	7·89
0·0899	8·50	8·68	8·67
0·1151	9·19	9·22	8·96

Tabelle 36.

α, β-Dibrompropionsäure und Baryt.

$C_{PQ} = 9{\cdot}89 + 53{\cdot}2\,[Ba^{\cdot\cdot}]. \quad C_d = 18{\cdot}7\,[Ba^{\cdot\cdot}]^{0{\cdot}135}.$

$[Ba^{\cdot\cdot}]$	$C_{\text{gef.}}$	C_{PQ}	C_d
0·0135	10·36	10·61	10·46
0·0270	11·67	11·33	11·48
0·0526	12·57	12·69	12·56

α,β-Dibrompropionsäure und Kalk ergab für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0.00890$ $C = 10.72$ und für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0.01980$ $C = 12.09$, woraus $P = 9.60$ $Q = 126$ und $d = 0.150$.

Tabelle 37.

α,β-Dibrombuttersäure und Natron.

$C_{PQ} = 0.127 + 0.278\,[Na^{\cdot}]$. $C_d = 0.209\,[Na^{\cdot}]^{0.180}$.

$[Na^{\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0.0313	0.134	0.136	0.133
0.0739	0.148	0.147	0.149
0.1258	0.160	0.162	0.160

Tabelle 38.

α,β-Dibrombuttersäure und Kali.

$C_{PQ} = 0.133 + 0.287\,[K^{\cdot}]$. $C_d = 0.222\,[K^{\cdot}]^{0.130}$.

$[K^{\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0.0280	0.141	0.141	0.139
0.0579	0.150	0.150	0.153
0.1301	0.170	0.170	0.170

Tabelle 39.

α,β-Dibrombuttersäure und Baryt.

$C_{PQ} = 0.177 + 1.16\,[Ba^{\cdot\cdot}]$. $C_d = 0.333\,[Ba^{\cdot\cdot}]^{0.130}$.

$[Ba^{\cdot\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0.00855	0.182	0.187	0.179
0.0173	0.198	0.197	0.197
0.0352	0.216	0.217	0.216
0.0478	0.226	0.232	0.224

α,β-Dibrombuttersäure und Kalk ergab für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0.01065$ $C = 0.198$ und für $[Ca^{\cdot\cdot}] = 0.01980$ $C = 0.213$, woraus $P = 0.181$ $Q = 1.64$ und $d = 0.118$.

Tabelle 40.

Acetylglykolsäure und Natron.

$C_{PQ} = 3.09 + 8.77\,[Na^{\cdot}]$. $C_d = 5.40\,[Na^{\cdot}]^{0.140}$.

$[Na^{\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0.0276	3.32	3.33	3.27
0.0552	3.58	3.57	3.60
0.1038	3.98	4.00	3.93

Tabelle 41.

Acetylglykolsäure und Baryt.

$C_{PQ} = 3.75 + 28.1\,[Ba^{\cdot\cdot}]$. $C_d = 7.54\,[Ba^{\cdot\cdot}]^{0.135}$.

$[Ba^{\cdot\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0.00525	3.71	3.90	3.71
0.0105	4.11	4.05	4.08
0.0262	4.53	4.49	4.61
0.0525	5.10	5.23	5.07

l-Acetyläpfelsäure und Natron ergab für $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}0508$ $C = 0{\cdot}191$ und für $[Na^{\cdot}] = 0{\cdot}1016$ $C = 0{\cdot}242$, woraus $P = 0{\cdot}140$, $Q = 1{\cdot}00$ und $d = 0{\cdot}34$.

Tabelle 42.

l-Acetyläpfelsäure und Baryt.

$C_{PQ} = 0{\cdot}502 + 10{\cdot}9\,[Ba^{\cdot\cdot}]$. $C_d = 3{\cdot}00\,[Ba^{\cdot\cdot}]^{0{\cdot}38}$.

$[Ba^{\cdot\cdot}]$	$C_{gef.}$	C_{PQ}	C_d
0·0127	0·635	0·640	0·623
0·0254	0·782	0·779	0·800
0·0508	1·045	1·055	1·026

Wie ersichtlich, lassen sich die Messungen im allgemeinen ganz gut durch beide Gleichungen repräsentieren, was allerdings wenig merkwürdig ist, da sie beide zwei Konstanten enthalten, da die Messungen nur beschränkte Konzentrationsgebiete umfassen, und da der Einfluss von Konzentrationsänderungen gewöhnlich ziemlich bescheiden ist. Die theoretische Forderung, dass der Wert der Konstante P bei derselben Säure unabhängig von der Natur usw. des Kations sein soll, ist jedoch nur schlecht erfüllt. Möglicherweise würde das Hinzufügen eines Glieds zweiten Grads vorteilhaft sein, aber die Messungen scheinen mir noch zu dürftig, um einer exaktern Berechnung wert zu sein, und ausserdem würde eine dreikonstantige Gleichung, $C = P + Q[M^{\cdot}] + R[M^{\cdot}]^2$, wegen der unbestimmten Form und der komplizierten Bedeutung der Konstanten, theoretisch wenig wertvoll sein. — Auffallend ist andererseits, dass der Exponent d bei derselben Säure aber bei verschiedenen Kationen oft nur sehr wenig verschieden ist. Ob dies nur zufällig ist, muss ich unentschieden lassen.

Lund, Medizinisch-Chemisches Institut der Universität.
Juni 1913.

Totale Oberflächenenergie und chemische Konstitution.

Von

G. M. Bennett und A. D. Mitchell.

(Eingegangen am 7. 5. 13.)

Die Beziehung zwischen Oberflächenenergie und chemischer Konstitution ist der Gegenstand vieler Arbeiten während der letzten Jahre gewesen, besonders von Walden und Guye und ihren Kollaboratoren, diese fundierten hauptsächlich auf der klassischen Arbeit von Ramsay und Shields[1]). Bisher hat man die Oberflächenspannung zum Vergleich gebraucht, aber es wurde von Whittaker[2]) hervorgehoben, dass die totale Oberflächenenergie $\gamma - t\dfrac{d\gamma}{dt}$ (worin γ Oberflächenspannung bedeutet und t absolute Temperatur) für eine Korrelation mit physikalischen Eigenschaften mehr angemessen ist, und dies ist von Kleemann[3]) entwickelt worden, der zeigte, dass dieser Ausdruck eine direkte Folge der Helmholtzschen Gleichung ist, welche freie und totale Energie verbindet. Er hat auch aus dem Ramsayschen Satz:

$$\gamma (Mv)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(T_c - T - 6)$$

(worin T_c kritische Temperatur bedeutet, und der Ausdruck links molekulare Oberflächenenergie E genannt wurde) gefolgert, dass:

$$\left(\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}\right)(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}12\,(T_c - 6)$$

ist, aber er nahm unter anderem an, dass in Vergleich mit diesem Ausdruck:

$$^2/_3\,\frac{1}{v}\,(Mv)^{2/3}\,\gamma t\,\frac{d\gamma}{dt}$$

ignoriert werden kann, wohingegen dieses Glied in Wirklichkeit sich in den meisten Fällen auf 10 % beläuft; gestehen wir dies zu, so finden wir, dass:

$$\left(\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}\right)(Mv)^{2/3} = 2{\cdot}38\,(T_c - 6)$$

---

[1]) Phil. Trans. **184 A,** 647 (1893).
[2]) Proc. Roy. Soc. **81 A,** 21 (1908).
[3]) Phil. Mag. **18,** 39, 491, 901 (1909).

die Tatsachen näher darstellt. Wir schlagen vor, diesen Ausdruck links die totale molare Oberflächenenergie zu nennen, und werden sie mit K bezeichnen.

Die Werte für K für eine grosse Anzahl von Substanzen sind von veröffentlichten Daten von uns ausgearbeitet worden, Bezugsquellen derselben werden in Waldens kürzlich erschienener Arbeit[1]) zu finden sein. Für die sechs Normalflüssigkeiten von Ramsay und Shields finden wir, dass K konstant ist bis innerhalb 50 Grad von der kritischen Temperatur, der Wert des Chlorbenzols ist als Beispiel gegeben (Tabelle 1). In bezug auf die andern Flüssigkeiten ist die beobachtete Beständigkeit nicht die gleiche, ein Ergebnis, das zu erwarten war, da die Berechnungsmethode alle Experimentalfehler erhöht. Aber selbst in diesen Fällen sind die Abweichungen vom Durchschnittswert nicht erheblich.

Wir finden auch, dass K additiven Charakters ist.

Es ist aus den Tabellen zu ersehen, dass Flüssigkeiten, welche anomale Werte für $k\left(=\frac{dE}{dt}\right)$ gaben — viele derselben sind von Walden und Swinne, und Turner und Merry[2]) untersucht worden — geben nun entweder gute Konstante für K (Tabelle 3 und 4) oder

Tabelle 1.

Totale molare Oberflächenenergie des Chlorbenzols.

$t_{(abs.)}$	$\gamma_{(Ramsay)}$	$\frac{\Delta\gamma}{\Delta t}$	$-t\frac{d\gamma}{dt}$	$\gamma-t\frac{d\gamma}{dt}$	K	$\frac{d\gamma}{dt}$ (ausgeglichen)	$-t\frac{d\gamma}{dt}$	$\gamma-t\frac{d\gamma}{dt}$	K
423	17·67	0·105	44·41	62·08	1487	0·1025	43·35	61·02	1461
433	16·62	0·095	43·30	59·92	1446	0·1015	43·94	60·56	1462
443	15·67	0·101	43·41	59·08	1440	0·1005	44·51	60·18	1467
453	14·66	0·097	44·84	59·50	1463	0·0995	45·07	59·73	1469
463	13·69	0·097	44·91	58·60	1455	0·0985	45·60	59·29	1472
473	12·72	0·097	45·88	58·60	1470	0·0970	45·88	58·60	1470
483	11·75	0·094	46·13	57·88	1469	0·0960	46·36	58·11	1474
493	10·81	0·093	46·09	56·90	1458	0·0945	46·58	57·39	1471
503	9·88	0·094	47·03	56·91	1475	0·0930	46·78	56·66	1469
513	8·94	0·090	47·20	56·14	1475	0·0915	46·93	55·87	1468
523	8·04	0·090	47·07	55·11	1467	0·0900	47·07	55·11	1467
533	7·14	0·087	47·17	54·31	1467	0·0885	47·17	54·31	1467
543	6·27	0·087	47·24	53·51	1468	0·0870	47·24	53·51	1468
553	5·40	0·086	47·83	53·23	1485	0·0850	47·00	52·40	1461
563	4·54		45·32	49·86	1416	0·0830	46·73	51·27	1455
				Mittel	1463			Mittel	1467

[1]) Walden und Swinne, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 271 (1913).

[2]) Journ. Chem. Soc. **97**, 2068 (1910).

Tabelle 2.

Totale molare Oberflächenenergie des Dimethylanilins.

(Aus den Oberflächenspannungsbestimmungen von Rénard und Guye bei Luftzutritt ausgeführt, berechnet.)

t	γ	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K
299	34·69	65·85	1678
321	32·32	68·80	1762
340	30·18	68·40	1772
360	27·94	65·90	1740
375	26·37	65·40	1731
391	24·81	64·10	1711
404	23·52	62·90	1699
417	22·11	63·85	1746
432	20·69	60·80	1677
443	19·68	61·50	1710
		Mittel	1725

weisen auf Association hin. Aber vier Flüssigkeiten geben Werte für K, die mit der Temperaturzunahme ein wenig abnehmen: so nimmt Phtalsäureäthylester von 2290 bis 2200 ab, während die Temperatur von 20 bis 90° steigt, und ebenfalls für Phtalsäurediamylester, Thiophenol und Maleïnsäurediäthylester.

Viele Forscher haben sich mit der Tatsache beschäftigt, dass für unassociierte Flüssigkeiten der Wert von k mit Temperaturzunahme allmählich abnimmt, sogar wenn er 2·12 nahe kommt, einer anscheinlichen Zunahme in der Association korrespondierend, die noch nicht verwirklicht worden ist. In unserem Ausdruck jedoch hängt die Beständigkeit von K von dieser kleinen Abnahme des k mit der Temperaturzunahme ab.

Wir fanden, dass für associierte Flüssigkeiten K beständig steigt, und vielleicht zu einem Wert von K' neigt, welcher durch die unassociierte Flüssigkeit gegeben würde. So, wenn x der Associationsfaktor ist:

$$\left[\gamma_t - t\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_t\right][Mv_t]^{2/3} = K_t$$

$$\left[\gamma_t - t\left(\frac{d\gamma}{dt}\right)_t\right][Mx_t v_t]^{2/3} = K',$$

also hat man:

$$x_t = \left(\frac{K'}{K_t}\right)^{3/2}.$$

Um den hypothetischen Wert von K' zu erhalten, muss man K mit den physikalischen Eigenschaften im Falle unassociierter Flüssig-

keiten korrelieren; es ist notwendig, dass solche physikalische Eigenschaften nicht von der Association abhängen.

Verschiedene Beziehungen zwischen $\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$ und andern physikalischen Eigenschaften sind von Kleeman untersucht worden, aber sie waren für associierte Substanzen unbrauchbar, und er scheint nicht die Einführung eines Associationsfaktors versucht zu haben[1]. Nach vielen erfolglosen Versuchen entschieden wir, die totale molare Oberflächenenergie sei eine atomische Funktion, und, gewisse Klassen von Substanzen ausgenommen, hat dies sich bis zu einem gewissen Grad als richtig bewiesen.

Die Diskussion löst sich nun in zwei Teile auf:

a) unassociierte Flüssigkeiten, b) associierte Flüssigkeiten.

Aber ehe wir die erhaltenen Resultate besprechen, ist es nötig, die vorhandenen experimentellen Data kritisch zu untersuchen. Diese zerfallen im allgemeinen in drei Klassen:

α) Diejenigen, in welchen die Flüssigkeit unter Ausschluss der Luft und in Berührung mit ihrem eigenen Dampf untersucht worden ist.

β) Diejenigen, in welchen die Oberflächenspannung in Gegenwart der Luft gemessen worden ist.

γ) Diejenigen, in welchen nur zwei Oberflächenspannungsbestimmungen gemacht wurden, und daher nur ein Wert für K erreichbar ist — diese Werte sind in Klammern eingeschlossen. In diesem Falle, wenn die Temperaturunterschiede klein sind, ist $\frac{d\gamma}{dt}$ zu beträchtlichen Fehlern geneigt, und wenn die Temperaturunterschiede gross sind, kann die nötige Interpolation nicht mit Genauigkeit gemacht werden, aber sie kann erreicht werden (wenn K konstant angenommen wird), indem man den Ausdruck:

$$\left(\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}\right)(Mv)^{2/3} = K$$

integriert, dann erhält man:

$$\frac{\gamma}{t} = \frac{K d_0^{2/3}}{M^{2/3}}\left(\frac{a}{t} + b\log t + ct\right) + n,$$

[1] Am Ende dieser Arbeit bemerkten wir eine Untersuchung von Dr. Kleeman [Proc. Camb. Phil. Soc. 17, 149 (1913)], worin er den Associationsfaktor x benutzt, aber er hat seine Methode nicht angewendet, um x für organische Verbindungen zu bestimmen.

worin n die Integrationskonstante ist und:

$$v^{-2/3} = d^{2/3} = d_0^{2/3}(a - bt - ct^2),$$

wenn d die Dichte ist, und ab und c Konstanten sind: $d^{2/3}$ ist also in d_0 und absoluter Temperatur ausgedrückt durch Anwendung der gebräuchlichen Ausdehnungsformel. Diese Methode gibt faktisch denselben Wert für K wie derjenige, den man durch Interpolation von γ erreicht.

Es finden sich häufig grosse Abweichungen zwischen den von verschiedenen Beobachtern gefundenen Werten für γ, und da K von $\frac{d\gamma}{dt}$ abhängt, so ist sie (K) demgemäss sehr beeinflusst. Aus diesen Gründen war es nötig, zwischen den Resultaten einen Unterschied zu machen, und sehr viel Gewicht wurde auf diejenigen gelegt, welche von Bestimmungen unter Luftabschluss berechnet, und wo verschiedene Werte gegeben sind. Der erste Teil von Schiffs Arbeit[1]) wurde in Gegenwart von Luft ausgeführt, und nur zwei Werte für Oberflächenspannung sind gegeben, also ist nur ein Wert für K berechenbar, wenn es (K) nicht konstant angenommen wird, in welchem Falle der integrierte Ausdruck zwei identische Werte gibt; der zweite Teil[2]), auch in Gegenwart von Luft ausgeführt, gibt verschiedene Werte für γ, welche äusserst gute Konstanten geben. Von dieser Arbeit wird immer angenommen, dass sie hohe Werte für γ gibt[3]), und Schiffs Resultate sind deshalb besonders tabelliert worden. Es ist leicht ersichtlich, dass sie gewöhnlich ziemlich gut untereinander übereinstimmen, aber die aliphatischen Ester sind ungefähr 20 Einheiten höher als die Resultate anderer Beobachter, die Kohlenwasserstoffe ungefähr 60—100 Einheiten höher. Seine Arbeit ist unter Anwendung späterer Untersuchungen kritisch durchgesehen worden, aber es haben sich keine Fehler gezeigt, welche möglicherweise die Ursache dieser Unterschiede sein können, ausgenommen natürlich die Gegenwart von Luft.

In bezug auf die obigen Konstanten ist zu bemerken, dass N (Amino) Null für alle drei Klassen von Aminen, aromatische wie aliphatische ist, wohingegen Eisenlohr[4]) verschiedene atomische Refraktionsäquivalente für N erhielt, je nachdem es (N) in einem primären, sekundären oder tertiären Amine ist. Es ist auch bemerkenswert, dass der Wert einer Äthylenbindung sich demjenigen nähert, der erhalten wurde, wenn man die $-C = C$-Gruppierung als Grenzfall einer

[1]) Lieb. Ann. **223**, 47 (1884).
[2]) Atti della R. Accad. dei Lincei [3] **19**, 388 (1883—1884).
[3]) Renard und Guye, Journ. Chim. Phys. **5**, 81 (1907).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **79**, 129 (1912).

Tabelle 3.

Atom- und Radikaläquivalente.

Nichtassociierte Stoffe.

H = 310 } CH_2 = 83	N (Amine usw.) = 0	Cl = 465	Hexamethylenringschluss = 740	C_6H_5 = 990
C = − 537 }	CN = 550	Br = 600	Pentamethylenringschluss = 717	
O (Äther usw.) = 160	CNS = 870	J = 805	Trimethylenringschluss = 671	
O (Ketone) = 780	NCS = 945	NOH = 820	Doppelbindung = 654	
		NO_2 = 700		

Formel	Namen	Autoren	Grenzschicht	K gef.	K ber.	Anmerkungen
	Elemente.					
A	Argon	*Baly* u. *Donnan*	Dampf	263	—	
N_2	Stickstoff	„	„	276	—	
O_2	Sauerstoff	„	„	325	—	
Cl_2	Chlor	*Johns.* u. *Mc Intosh*	„	915	930	
Br_2	Brom	*Ramsay* u. *Aston*	„	1200	1200	
P_4	Phosphor	„	„	1615	—	
	Kohlenwasserstoffe.					
C_6H_{14}	*n*-Hexan	*Dutoit* u. *Friderich*	„	1190	1118	
		Kistiakowsky	„	1155	—	
C_8H_{18}	*n*-Oktan	*Ramsay* u. *Shields*	„	1415	1284	
C_8H_{16}	Caprylen	*Kistiakowsky*	„	1490	1318	
C_8H_{16}	Diisobutylen	„	„	1335	1318	
C_8H_{14}	Oktin	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1470	—	} Theoretische Differenz für
$C_{11}H_{20}$	Undecin	„	„	1715	—	} $3\,CH_2$ = 249
C_6H_6	Benzol	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	1300	[1300]	
C_7H_8	Toluol	*Ramsay* u. *Aston*	„	1350	1383	
		Renard u. *Guye*	Luft	1375	—	
C_8H_{10}	*m*-Xylol	*Ramsay* u. *Aston*	Dampf	1465	1466	
		Dutoit u. *Friderich*	„	1495	—	
		Renard u. *Guye*	„	1455	—	
		„	Luft	1440	—	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	K gef.	K ber.	Anmerkungen
C_8H_{10}	Äthylbenzol	*Kistiakowsky*	Dampf	—	1466	
C_9H_{12}	Mesitylen	*Dutoit* u. *Friderich*	„	(1485)	1549	
		Renard n. *Guye*	Luft	1515	—	
$C_{10}H_{14}$	Cymol	„	„	1600	1632	
$C_{10}H_{14}$	Durol	*Dutoit* u. *Friderich*	Dampf	(1605)	1632	
$C_{11}H_{16}$	Pentamethylbenzol	„	„	(1735)	1715	
$C_{18}H_{30}$	Hexaäthylbenzol	*Walden* u. *Swinne*	Luft	(2380)	2296	
$C_{12}H_{10}$	Diphenyl	*Dutoit* u. *Friderich*	Dampf	(1970)	1980	
$C_{14}H_{14}$	Dibenzyl	„	„	(2075)	2146	
$C_{13}H_{12}$	Diphenylmetan	„	„	(2015)	2063	
C_5H_8	Vinyltrimethylen	*Kistiakowsky*	„	1130	1120	
C_6H_{12}	Methylpentamethylen	„	„	1215	1215	
C_7H_{14}	Methylhexamethylen	„	„	1315	1321	
C_8H_{16}	Dimethylhexamethylen	„	„	1410	1404	
$C_{10}H_{20}$	Menthan	„	„	1580	1570	
$C_{10}H_{16}$	*l*-Limonen	*Mitchell* u. *Smith*	„	1610	—	
	d-Limonen	„	„	1650	1638	
	i-Limonen	„	„	1600	—	
$C_{12}H_{10}$	Acenaphten	*Dutoit* u. *Friderich*	„	2025	2043	
$C_{10}H_{16}$	Pinen	*Mitchell* u *Smith*	„	1605	1678	
	Ester.					
$C_2H_4O_2$	Ammeisensäuremethylester	*Ramsay* u. *Shields*	„	1100	1106	
$C_3H_6O_2$	Ameisensäureäthylester	*Ramsay* u. *Aston*	„	1140	1189	
$C_4H_8O_2$	Ameisensäurepropylester	„	„	1270	1272	
$C_6H_{12}O_2$	Ameisensäureamylester	*Homfray* u. *Guye*	„	1385	1438	
$C_3H_6O_2$	Essigsäuremethylester	*Ramsay* n. *Aston*	„	1170	1189	
$C_4H_8O_2$	Essigsäureäthylester	*Ramsay* u. *Shields*	„	1285	1272	
$C_5H_{10}O_2$	Essigsäurepropylester	*Ramsay* u. *Aston*	„	1355	1355	
$C_7H_{14}O_2$	Essigsäureamylester	*Homfray* u. *Guye*	„	1495	1521	
$C_4H_8O_2$	Propionsäuremethylester	*Ramsay* u. *Aston*	„	1280	1272	
$C_5H_{10}O_2$	Propionsäureäthylester	„	„	1345	1355	
$C_5H_{10}O_2$	Buttersäuremethylester	„	„	1360	1355	
$C_5H_{10}O_2$	Isobuttersäuremethylester	„	„	1325	1355	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	K gef.	K ber.	Anmerkuugen
$C_9H_{18}O_2$	Buttersäureamylester	*Homfray* u. *Guye*	Dampf	1685	1687	
$C_9H_{18}O_2$	Valeriansäureisobutylester	"	"	1665	1687	
$C_{23}H_{46}O_2$	Stearinsäureamylester	"	"	2865	2849	
$C_{13}H_{24}O_4$	Malonsäurediamylester	*Walden* u. *Swinne*	Luft	2105	2339	
$C_{14}H_{26}O_4$	Bernsteinsäurediamylester	"	"	2200	2422	
$C_{14}H_{26}O_4$	Sebacinsäurediäthylester	"	"	2500	2422	
$C_{20}H_{38}O_4$	Sebacinsäurediisoamylester	"	"	2785	2920	
$C_{12}H_{14}O_4$	*i*-Benzoylmilchsäureäthylester	*Homfray* u. *Guye*	Dampf	2260	2438	
$C_{11}H_{18}O_6$	Propionyläpfelsäurediäthylester	"	"	2190	2493	Die ganze Serie 350 Einheiten zu niedrig
$C_{12}H_{20}O_6$	Butyryläpfelsäurediäthylester	"	"	2300	2576	
$C_{13}H_{22}O_6$	Valeryläpfelsäurediäthylester	"	"	2305	2659	
$C_{14}H_{24}O_6$	Caproyläpfelsäurediäthylester	"	"	2370	2742	
$C_{15}H_{26}O_6$	Önanthyläpfelsäurediäthylester	"	"	2465	2825	
$C_{16}H_{28}O_6$	Caprilyläpfelsäurediäthylester	"	"	2520	2908	
$C_{17}H_{30}O_6$	Pelargonyläpfelsäurediäthylester	"	"	2650	2991	
$C_{18}H_{32}O_6$	Caprinyläpfelsäurediäthylester	"	"	2730	3074	
$C_{51}H_{98}O_6$	**Tripalmitin**	*Walden*	Luft	4850	5813	Theoretische Differenz für $6CH_2 = 498$
$C_{57}H_{110}O_6$	**Tristearin**	"	"	5340	6311	
$C_8H_{12}O_4$	Maleïnsäurediäthylester	*Walden* u. *Swinne*	"	1835	1959	
$C_8H_{13}O_4$	Fumarsäurediäthylester	"	"	1885	1959	
$C_{14}H_{24}O_4$	Maleïnsäurediamylester	"	"	2170	2456	
$C_{15}H_{26}O_4$	Citraconsäurediamylester	"	"	2250	2539	
$C_{15}H_{26}O_4$	Mesaconsäurediamylester	"	"	2265	2539	
$C_3H_5O_2Cl$	Chlorameisensäureäthylester	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	(1295)	1344	
$C_7H_{11}O_2Cl_3$	Trichloressigsäureamylester	*Homfray* u. *Guye*	"	1930	1986	
$C_9H_{17}O_2Br$	Brombuttersäure-*l*-amylester	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1905	1977	K steigt ein wenig
$C_6H_7O_4Cl$	Chlormaleïnsäuredimethylester	"	"	1930	1947	
$C_6H_7O_4Cl$	Chlorfumarsäuredimethylester	"	"	1950	1947	
$C_8H_{11}O_4Cl$	Chlormaleïnsäurediäthylester	"	"	1945	2113	
$C_8H_{11}O_4Cl$	Chlorfumarsäurediäthylester	"	"	2030	2113	
$C_{14}H_{23}O_4Cl$	Chlorfumarsäurediamylester	"	"	2310	2611	
$C_{12}H_{18}O_6$	Aconitsäuretriäthylester	"	"	2410	2613	
$C_8H_8O_2$	Benzoesäuremethylester	*Renard* u. *Guye*	"	1780	1786	
$C_{12}H_{16}O_2$	Hydrozimtsäurepropylester	*Walden* u. *Swinne*	"	2090	2118	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	K gef.	K ber.	Anmerkungen
$C_{10}H_{16}O_2$	Hydrozimtsäureisopropylester	*Walden* u. *Swinne*	Luft	2040	2118	
$C_{14}H_{20}O_2$	Hydrozimtsäureamylester	„	„	2175	2284	
$C_{10}H_{10}O_2$	Zimtsäuremethylester	„	„	1930	1986	
$C_{11}H_{12}O_2$	Zimtsäureäthylester	„	„	2020	2069	
$C_{11}H_{10}O_2$	Phenylpropiolsäureäthylester	„	„	1920	—	
$C_{13}H_{14}O_2$	Phenylpropiolsäureisobutylester	„	„	1890	—	
	Äther.					
$C_4H_{10}O$	Diäthyläther	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	1105	1112	
C_7H_8O	Anisol	*Guye* u. *Baud*	„	1545	1543	
		Renard u. *Guye*	Luft	1590	—	
		Walden u. *Swinne*	„	1635	—	
$C_8H_{10}O$	Phenetol	*Guye* u. *Baud*	Dampf	1675	1626	
		Renard u. *Guye*	Luft	1645	—	
		Walden u. *Swinne*	„	1645	—	
$C_{14}H_{14}O_3N_2$	*p*-Azoxyanisol, anisotrop	*Schenck*	„	2550	—	
	„ isotrop	„	„	2550	—	
$C_{16}H_{18}O_3N_2$	*p*-Azoxyphenetol, anisotrop	„	„	2555	—	
	„ isotrop	„	„	2534	—	
$C_{10}H_{12}O$	Anethol	*Bolle* u. *Guye*	„	1815	1826	
	Amine.					
$C_6H_{14}N$	Dipropylamin	*Turner* u. *Merry*	Dampf	1430	1428	
$C_9H_{21}N$	Isopropylamin	„	„	1675	1677	
$C_{15}H_{33}N$	Triamylamin	„	„	2170	2175	
C_7H_9N	Benzylamine	„	„	1685	1693	
C_7H_9N	Methylanilin	*Dutoit* u. *Friderich*	„	1425	1693	
$C_8H_{11}N$	Dimethylanilin	„	„	(1765)	1776	
		Renard u. *Guye*	Luft	1725	—	
$C_8H_{11}N$	Äthylanilin	*Dutoit* u. *Friderich*	Dampf	(1705)	1776	
$C_{10}H_{15}N$	Diäthylanilin	„	„	(1960)	1942	
C_7H_9N	*o*-Toluidin	„	„	1605	1693	
C_7H_9N	*p*-Toluidin	„	„	(1465)	—	
$C_9H_{13}N$	Dimethyl-*o*-toluidin	„	„	(1760)	1859	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	K gef.	K ber.	Anmerkungen
$C_6H_8N_2$	Phenylhydrazin	*Turner u. Merry*	Dampf	1780	—	?
C_5H_5N	Pyridin	*Dutoit* u. *Friderich*	„	1475	—	
		Ramsay u. *Shields*	„	(1515)	—	
$C_5H_{11}N$	Piperidin	„	„	1365	—	
C_9H_7N	Chinolin	„	„	1956	—	
	NO_2 enthaltend.					
$C_2H_5NO_2$	Nitroäthan	„	„	1155	1176	
$C_6H_5NO_2$	Nitrobenzol	„	„	1690	1690	
		Guye u. *Baud*	„	1715	—	
HNO_3	Salpetersäure	*Aston* u. *Ramsay*	„	1015	—	
	CO enthaltend.					
C_2H_3OCl	Acetylchlorid	*Ramsay u. Shields*	„	(1170)	1101	
C_3H_6O	Aceton	„	„	1050	1029	
		Dutoit u. *Friderich*	„	1065	—	
		Renard u. *Guye*	Luft	935	—	
C_4H_8O	Methyläthylketon	*Dutoit* u. *Friderich*	Dampf	1125	1112	
$C_5H_{10}O$	Methylpropylketon	*Ramsay* u. *Shields*	„	1255	1195	*Ramsay* und *Shields* fanden hier Association, aber nicht für Aceton
C_7H_6O	Benzaldehyd	„	„	(1625)	1543	
C_8H_8O	Acetophenon	*Dutoit* u. *Friderich*	„	1720	1626	
$C_{13}H_{10}O$	Benzophenon	„	„	2305	2223	
$C_6H_{10}O_3$	Acetessigsäureäthylester	*Ramsay* u. *Shields*	„	(1715)	1598	
		Schenck u. *Ellenberger*	„	1590	—	
$C_5H_8O_2$	Acetylacetone	„	„	1345	1355	
$C_6H_{10}O$	Mesityloxyd	*Dutoit* u. *Mojoin*	Luft	1400	1312	
		Getman	„	1470	—	
$C_{10}H_{13}ON$	Äthylacetanilid	*Turner* u. *Merry*	Dampf	2100	2102	
	Oxime.					
C_2H_5ON	Acetaldoxim	*Dutoit* u. *Juth*	„	995	986	
C_3H_7ON	Propionaldoxim	„	„	1035	1069	
$C_5H_{11}ON$	Isovaleraldoxim		„	1215	1235	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	*K* gef.	*K* ber.	Anmerkungen
$C_7H_{15}ON$	Önanthaldoxim	*Dutoit* u. *Juth*	Dampf	1335	1401	
$C_5H_{11}ON$	Valeraldoxim	*Guye* u. *Baud*	„	1270	1235	
C_3H_7ON	Acetoxim	*Dutoit* u. *Juth*	„	1100	1069	
C_5H_4ON	Methylpropylketoxim	„	„	1320	1235	
C_4H_9ON	Methyläthylketoxim	*Guye* u. *Baud*	„	(1225)	1152	
$C_6H_{11}ON$	Mesityloxydoxim	*Dutoit* u. *Juth*	„	1485	1352	
	***CN* enthaltend.**					
C_2H_3N	Acetonitril	*Dutoit* u. *Friderich*	„	965	943	
		Renard u. *Guye*	Luft	940	—	
C_3H_5N	Propionitril	„	„	1030	1026	
		„	Dampf	(1000)	—	
		Ramsay u. *Shields*	„	990	—	
		Dutoit u. *Friderich*	„	1090	—	
C_4H_7N	Butyronitril	„	„	1245	1109	
		Renard u. *Guye*	„	1115	—	
		„	Luft	1145	—	
$C_5H_7O_2N$	Äthylcyanacetat	*Walden* u. *Swinne*	„	1475	1512	
C_7H_5N	Benzonitril	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	1545	1540	
		Guye u. *Baud*	„	1605	—	
		Renard u. *Guye*	Luft	1555	—	
C_8H_7N	*o*-Tolunitril	*Turner* u. *Merry*	Dampf	1740	1623	
C_8H_7N	*p*-Tolunitril	„	„	1725	1623	
	***CNS* und *SCN* enthaltend.**					
C_2H_5SCN	Äthylrhodanid	*Ramsay* u. *Shields*	„	1400	1346	
C_2H_5NCS	Äthylsenföl	„	„	(1435)	1421	
C_3H_5NCS	Allylsenföl	„	„	(1395)	1538	
C_4H_7SCN	Butylrhodanid	*Bolle* u. *Guye*	„	1505	1512	
C_6H_5SCN	Phenylrhodanid	„	„	1820	1860	
	Halogenverbindungen.					
Cl_2	Chlor	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*	„	915	930	
Br_2	Brom	*Ramsay* u. *Aston*	„	1200	1200	

Formel	Namen	Autoren	Grenz-schicht	*K* gef.	*K* ber.	Anmerkungen
HCl	Chlorwasserstoff	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*	Dampf	570	—	
HBr	Bromwasserstoff	„	„	785	—	
HJ	Jodwasserstoff	„	„	895	—	
$CHCl_3$	Chloroform	*Ramsay* u. *Aston*		1205	1168	
CCl_4	Tetrachlorkohlenstoff	*Ramsay* u. *Shields*	„	1295	1323	
$C_2H_2Cl_4$	Acetylentetrachlorid	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1610	1406	
C_6H_5Cl	Chlorbenzol	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	1465	1455	
$CHCl_2Br$	Dichlorbrommethan	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1330	1303	
$C_2H_4Br_2$	Äthylenbromid	*Ramsay* u. *Aston*	Dampf	1515	1366	
$C_2H_2Br_4$	Acetylentetrabromid	*Walden* u. *Swinne*	Luft	2050	1946	
C_3H_5Br	Allylbromid	*Kistiakowsky*	Dampf	1240	1193	
C_2H_5J	Jodäthyl	*Ramsay* u. *Shields*	„	1310	—	
	Verschiedene Verbindungen.					
CO	Kohlenmonoxyd	*Baly* u. *Donnan*	„	235	—	
CO_2	Kohlendioxyd	*Verschaffelt*	„	800	—	
N_2O_4	Stickstoffperoxyd	*Ramsay* u. *Shields*	„	1175	—	
P_4O_6	Phosphortrioxyd	*Schenck*	„	1730	—	
H_2S	Schwefelwasserstoff	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*	„	780	—	
CS_2	Schwefelkohlenstoff	*Ramsay* u. *Aston*	„	(1150)	—	
C_2H_5SH	Äthylmerkaptan	*Ramsay* u. *Shields*	„	(1170)	—	
C_6H_5SH	Thiophenol	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1620	—	
S_2Cl_2	Schwefelchlorür	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	1535	—	
$SOCl_2$	Thionylchlorid	„	„	1255	—	
SO_2Cl_2	Sulfurylchlorid	„	„	(1295)	—	
$C_4H_{10}O_3S$	symm. Diäthylsulfit	*Walden* u. *Swinne*	Luft	1515	—	
$C_4H_{10}O_3S$	asymm. Diäthylsulfit	„	„	1580	—	
PCl_3	Phosphortrichlorid	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	(1300)	—	
PH_3	Phosphorwasserstoff	*Steele, Mc Int.* u. *Arch.*	„	615	—	
$PC_{18}H_{15}$	Triphenylphosphin	*Walden* u. *Swinne*	Luft	2810	—	
$POCl_3$	Phosphoroxychlorid	*Ramsay* u. *Shields*	Dampf	(1405)	—	
$SbC_{18}H_{15}$	Triphenylstibin	*Walden* u. *Swinne*	Luft	2890	—	
$SnCl_4$	Zinntetrachlorid	*Kistiakowsky*	Dampf	1480	—	
$NOCl$	Nitrosylchlorid	*Briner* u. *Pylkoff*	„	925	—	

Tabelle 3a.

K-Werte aus **Schiffs** Oberflächenspannungsbestimmungen berechnet.

Namen	*Schiff*	Theorie	Andere Forscher
Ameisensäuremethylester	1035	1005	—
Ameisensäureäthylester	1160	1189	1140
Ameisensäurepropylester	1295	1272	1270
Essigsäuremethylester	1260	1189	1170
Essigsäureäthylester	1295	1272	1285
Essigsäurepropylester	1375	1355	1355
Ameisensäure*iso*butylester	1370	1355	—
Ameisensäure*iso*amylester	1435	1438	1385
Essigsäureallylester	1415	1389	—
Essigsäureisobutylester	1450	1438	—
Essigsäureisoamylester	1540	1521	1495
Propionsäuremethylester	1305	1272	1280
Propionsäureäthylester	1375	1355	1345
Propionsäurepropylester	1490	1438	—
Propionsäurebutylester	1555	1521	—
Propionsäureisoamylester	1650	1604	—
Buttersäuremethylester	1400	1355	1360
Buttersäureäthylester	1470	1438	—
Buttersäurepropylester	1575	1521	—
Buttersäureisobutylester	1645	1604	—
iso-Buttersäuremethylester	1340	1355	1325
iso-Buttersäureäthylester	1445	1438	—
iso-Buttersäurepropylester	1545	1521	—
iso-Buttersäureisobutylester	1605	1604	—
iso-Valeriansäuremethylester	1430	1438	—
iso-Valeriansäureäthylester	1535	1521	—
iso-Valeriansäurepropylester	1615	1604	—
Benzoesäuremethylester	1885	1786	1780
Benzoesäureäthylester	1985	1869	—
Salpetersäureäthylester	1260	—	—
Salpetersäureisoamylester	1500	—	—
Allylsenföl	1460	1538	1395
Phenylsenföl	1895	1935	—
Methylrhodanid	1335	1338	—
Äthylrhodanid	1360	1421	—
Chloressigsäureäthylester	1530	1427	—
Dichloressigsäureäthylester	1635	1582	—
Trichloressigsäureäthylester	1745	1737	—
Oxalsäurediäthylester	1735	1751	—
Chlorbenzol	1550	1455	1465
Chlortoluol	1640	1538	—
Benzylchlorid	1720	1538	—
Benzoylchlorid	1765	1698	—
Propylchlorid	1210	1024	—
Isobutylchlorid	1265	1107	—
Isoamylchlorid	1310	1190	—
Chloroform	1230	1168	1205
Äthylenchlorid	1375	1096	—
Tetrachlorkohlenstoff	1360	1323	1295
Perchloräthylen	1465	1440	—
Propylenchlorid	1355	1179	—
$\alpha\alpha\beta$-Trichloräthan	1480	1251	—

Namen	*Schiff*	Theorie	Andere Forscher
Chlorpikrin	1535	1558	—
Benzylidinchlorid	1770	1693	—
Brombenzol	1675	1590	—
Bromtoluol	1750	1673	—
Äthylbromid	1080	1076	—
Propylbromid	1255	1159	—
iso-Propylbromid	1220	1159	—
iso-Butylbromid	1380	1242	—
iso-Amylbromid	1420	1325	—
Allylbromid	1415	1193	1230
Jodmethyl	1225	1198	—
Jodäthyl	1260	1281	1310
Propyljodid	1355	1361	—
iso-Propyljodid	1315	1364	—
iso-Butyljodid	1435	1447	—
iso-Amyljodid	1470	1530	—
Allyljodid	1440	1398	—
Jodbenzol	1815	1795	—
Acetonitril	942	943	940 bis 965
Propionitril	1146	1025	990 bis 1190
Valeronitril	1250	1191	—
Capronitril	1315	1274	—
Benzonitril	1635	1540	1545, 1555, 1605
Paraldehyd	1530		1740
Valeraldehyd	1250	1195	—
Cuminaldehyd	1792	1792	—
Nitroäthan	1154	1176	1155
Nitrobenzol	1890	1690	1700
Aceton	1053	1029	935 bis 1065
Pinakolin	1380	1278	—
Carvol	1906	1800	—
Diäthyläther	1086	1112	1105
Methylisoamyläther	1335	1278	—
Phenetol	1745	1626	1645 bis 1675
Methylparakresolat	1720	1626	—
Dimethylresorcin	1905	1786	—
Paraldehyde	1530		1740
Dimethylacetal	1310	1272	—
Diäthylacetal	1435	1438	—
Surfurol	1610	—	—
Äthylsulfid	1430	—	—
n-Hexan	1275	1118	1190, 1225

Namen	*Schiff*	Theorie	Andere Forscher	Namen	*Schiff*	Theorie	Andere Forscher
Diisobutyl	1485	1284	—	*p*-Äthyltoluol	1605	1549	—
Diisoamyl	1675	1450	—	Mesitylen	1590	1549	1486 bis 1515
Amylen	1165	1069	—	*p*-Cymol	1655	1632	1600
Caprylen	1280	1318	1490	Schwefelkohlenstoff	1266	—	1150
Diallyl	1225	1186	—	Phosphortrichlorid	1365	—	1300
Benzol	1365	1300	1300	Phosphorosxychlorid	1400	—	1405
Toluol	1435	1383	1350 1375	Phosphorsulfochlorid	1600	—	—
o-Xylol	1535	1466	—	Chlorid der äthylphosphorigen Säure	1410	—	—
m-Xylol	1505	1466	1440 bis 1495	Anilin	1865	1610	1580
p-Xylol	1495	1466	—	Triäthylamin	1380	1428	—
Äthylbenzol	1505	1466	1405				
p-Propylbenzol	1635	1549	—				

Kohlenstoffringbildung, wie er aus Zahlen für Polymethylene abgeleitet wird, betrachtet. Man beachte, dass der Wert für Kohlenmonoxyd gleich demjenigen des Kohlenstoffs und einem ketonischen Sauerstoff ist, auch weichen ketonischer Sauerstoff und ätherischer Sauerstoff zu 620 ab, der Wert der zwei Wasserstoffatome, welche der erstere ersetzt, und der letztere nicht ersetzt: weiter, der Unterschied zwischen Benzol und Naphtalin (547) steht dem zwischen Pyridin und Chinolin (480) nahe. Nehmen wir also an, dass Benzol die von Kekulé gegebene Struktur besitzt, und deduzieren wir den Wert für die Bildung eines Sechs-Kohlenstoffrings, so erhalten wir den Wert einer Doppelbindung zu 641, wohingegen der Wert 654 als der brauchbarste für alle untersuchten Fälle angenommen worden ist.

Die Veränderung der Oberflächenspannung ist von Schenck und Ellenberger[1]) auf Benzoylaceton, Acetylaceton und Acetessigester angewendet worden, und sie fanden eine Abweichung in der $\gamma(Mv)^{2/3}$-Temperaturkurve, welche das Temperaturintervall darstellt, in welchem ein Tautomer in das andere übergeht. Unsere korrespondierenden Werte für K variieren über dasselbe Intervall, aber sie kommen annähernd zu ihrem ursprünglichen Werte zurück, und dies kann ein Ergebnis der Tatsache sein, dass die $-CO-CH_2-$-Gruppe ($K = 326$) beinahe denselben Wert hat, wie die $-C(OH)- = CH$-Gruppe ($K = 360$).

Ein anderer Punkt von Interesse ist, dass unsere berechneten Werte direkt additiv sind, wohingegen diejenigen, von experimentellen Daten berechnet, eine Funktion der $^2/_3$-Potenz des Molekulargewichts sind.

Es ist erwähnenswert, dass der Ausdruck:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 3443 (1904).

$$\gamma (Mv)^{2/3} - t \frac{d[\gamma(Mv)^{2/3}]}{dt}$$

eine ähnliche additive Konstante (ungefähr 10% niedriger) gibt, aber es hat scheinbar keine theoretische Grundlage.

In bezug auf die grossen Abweichungen in den von uns berechneten Resultaten der Bestimmungen verschiedener Arbeiten glauben wir, dass genauere Bestimmungen, ausgeführt in Abwesenheit der Luft, unsere Ansichten bedeutend unterstützen werden.

Zwei Klassen von Verbindungen scheinen Widersprüche zu liefern: die Acyläpfelsäureester und ähnliche polybasische oder polysaure Ester, die gut unter sich übereinstimmen, und auch Halogenverbindungen, die auch unter sich übereinstimmen, und die, als Klasse betrachtet, anomale Brechungsexponenten im kritischen Punkt geben[1]).

(b) Associierte Flüssigkeiten.

Wie oben erklärt, kann der Wert für den Associationsfaktor x bei irgend einer Temperatur von dem Werte K' bei dieser Temperatur berechnet werden, vorausgesetzt, man kann den Wert für K' erreichen. In diesem Falle muss man zwischen physikalischer und chemischer Association unterscheiden, da physikalische Association, $x^{2/3} = \frac{K'}{K}$, worin $K' = \Sigma(a)$ geben würde, wohingegen chemische Association $x^{2/3} = \frac{K'}{K}$, worin $K' = x\Sigma(a)$ verlangen würde, [hier ist (a) das Atomäquivalent], und da K mit der Temperatur zunimmt, würde auch x zunehmen, dies wäre sinnlos. Daher müssen wir für chemische Association $K = x\Sigma(a)$ haben. Die einzige Berechtigung für diese Annahme ist, dass sie gute Resultate gibt, z. B. $Cl_2 = 2\,Cl$ und $Br_2 = 2\,Br$ für chemische Association, dagegen zeigen die für physikalische Association gefundenen Associationsfaktoren deutlich, dass verschiedene Methoden für Erhaltung von x in beiden Fällen nötig sind.

Wir schreiten nun zu einer eingehenden Untersuchung der Associationsfaktoren verschiedener Klassen von Verbindungen vor.

Amine.

Diese sind hauptsächlich von den Daten von Turner und Merry berechnet; sechs derselben (Dipropylamin, Tripropylamin, Triamylamin, Benzylamin, Dimethylanilin und Diäthylanilin) geben klare Konstanten und werden deshalb als unassociiert betrachtet (Tabelle 4). Andere

[1]) Smith, Proc. Roy. Soc. 87, A. 66 (1912).

Tabelle 4.

Nichtassociierte (normale) Amine.

Dipropylamin. $C_6H_{14}NH$. K ber. = 1428.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]
293	54·3	1439
303	53·0	1417
318	52·2	1420
333	52·5	1440
	Mittel	1430

Tripropylamin. $C_9H_{21}N$. K ber. = 1677.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]
293	50·2	1650
303	50·5	1675
318	50·3	1685
333	49·45	1678
	Mittel	1670

Triamylamin. $C_{15}H_{33}N$. K ber. = 2175.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]
293	49·45	2160
303	49·45	2170
318	49·1	2150
333	48·8	2160
348	48·8	2208
	Mittel	2170

Benzylamin. $C_7H_7NH_2$. K ber. = 1693.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]
293	74·1	1692
303	72·8	1673
318	72·8	1685
333	71·8	1681
348	71·8	1692
	Mittel	1685

Dimethylanilin. $C_8H_{11}N$. K ber. = 1776.
K beob. im Mittel (Luft)[2] 1725
(Dampf)[3] 1765

Diäthylanilin. $C_{10}H_{15}N$. K ber. = 1942.
K beob.[3]) 1960

[1]) Turner u. Merry.
[2]) Renard u. Guye.
[3]) Dutoit u. Friderich.

geben beständig wachsende K-Zahlen, und in Tabelle 5 wird der Wert für x in jeder Experimentaltemperatur gezeigt. Ein beträchtlicher Unterschied findet sich unter den verschiedenen Autoren in bezug auf Anilin. Aus den Werten von Rénard und Guye finden wir schwache Association, die Werte von Dutoit und Friderich hingegen, die von Turner und Merrys Arbeit unterstützt werden, geben beständige Zunahme und mässig grosse Association. Der Wert der erstgenannten Autoren stimmt mit unsern Ansichten überein; die andern geben grössere Werte als unsere für K. Schiffs Werte geben gute Konstanten.

Die Nitrosamine sind ohne Zweifel associiert.

Tabelle 5.

Associierte Amine.

n-Propylamin. $C_3H_7NH_2$. K' ber. = 1179.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]	Associationsgrad x
283	55·7	1044	1·20
293	56·0	1058	1·18
303	56·4	1077	1·15
318	56·5	1098	1·11

Isoamylamin. $C_5H_{11}NH_2$. K' ber. = 1345.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]	x
293	53·6	1275	1·09
303	53·5	1280	1·07
318	53·25	1295	1·06
333	53·05	1305	1·05

Dibenzylamin. $C_{14}H_{14}NH$. K' ber. = 2456.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]	x
293	72·0	2390	1·04
303	72·0	2405	1·03
318	72·0	2425	1·02
333	72·0	2440	1·01
348	72·0	2463	1·00

Tribenzylamin. $C_{21}H_{21}N$. K' ber. = 3219.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]	x
368	66·85	2930	1·15
378	67·95	2985	1·12
393	68·7	3040	1·09
408	68·35	3045	1·09

[1] Turner u. Merry.

Anilin. $C_6H_5NH_2$. K' ber. = 1610.

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[1]	x
305	74·9	1530	1·08
355	76·4	1605	1·005
410	74·2	1610	1·00

Diphenylamin. $C_{12}H_{10}NH$. K' ber. = 2290. [Siehe auch Mlle. Przyluska, Journ. Chem. Phys. 7, 511 (1909).]

t	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K (beob.)[2]	x
333	71·5	2110	1·13
348	72·6	2155	1·09
363	74·0	2215	1·05
378	74·35	2240	1·03

Nitrile.

Die grössere Anzahl der Nitrile erscheint unter den unassociierten Stoffen, aber die Abweichungen in experimentellen Bestimmungen sind hier so viel grösser als in den meisten andern Fällen; dies ist besonders der Fall bei dem Benzonitril, wofür Turner und Merry Zahlen erreichten, die schnell steigende und hohe Werte von K geben, die Bestimmungen drei anderer Forscher hingegen geben stete und ziemlich gut stimmende Werte; auch Turner und Merrys Resultate für *o*- und *p*-Tolunitrile geben gute Konstanten, welche beinahe identisch sind, aber bedeutend höher als die nach der Theorie verlangten. Das *m*-Tolunitril ist ohne Zweifel associiert, so auch ihr Isobutylacetonitril; und in geringerem Masse ihr Butyronitril. Die Hydroxynitrile, Lactonitril und Mandelnitril sind entschieden associiert.

Amide.

Diese scheinen alle etwas associiert zu sein (Tabelle 6). Benzamid stark und Salicylamid noch stärker, Äthylacetanilid ist faktisch unassociiert.

Tabelle 6.

Säureamide (Turner u. Merry).

Formamid. $K' = 1173$.			Acetamid. $K' = 1256$.			Propionamid. $K' = 1339$.		
t	K	x	t	K	x	t	K	x
20	952	1·37	90	1125	1·18	80	1135	1·28
30	955	1·36	100	1155	1·13	90	1150	1·26
45	971	1·33	112·5	1180	1·10	105	1165	1·23
60	1020	1·23				120	1172	1·22
75	1058	1·17						

[1]) Renard u. Guye. [2]) Turner u. Merry.

Benzamid. $K' = 1853$.			Phenylacetamid. $K' = 1936$.			Acetanilid. $K' = 1936$.		
t	K	x	t	K	x	t	K	x
135	1510	1·36	165	1747	1·17	125	1830	1·09
145	1525	1·34	175	1836	1·08	137·5	1845	1·08
155	1580	1·27				152·5	1850	1·07
165	1650	1·19						

Methylacetanilid. $K' = 2019$.			Äthylacetanilid $K' = 2102$.			Formanilid. $K' = 1853$.		
t	K	x	t	K	x	t	K	x
110	1930	1·07	67·5	2060	1·03	60	1552	1·31
122·5	1940	1·06	82·5	2110	1·00	75	1550	1·31
132·5	1950	1·05	97·5	2120	1·00	90	1586	1·26
						105	1641	1·20

Urethane.

Auch hier ist Beweis für schwache Association (Tabelle 7).

Tabelle 7.

Urethane (Guye u. Baud; Turner u. Merry).

Methylurethan: Die Bestimmungen von Guye und Baud geben zwei Werte: 1259 und 1256 $K' = 1416$.

Äthylurethan: Die Bestimmungen von Turner und Merry (diejenige von Guye und Baud geben ähnliche Werte) geben:

	t	K	x
	67·5	1240	1·33
$K' = 1499$	82·5	1250	1·31
	97·5	1280	1·27

Isopropylurethan: Guye und Baud geben: 1248 und 1258; $K' = 1582$.
Phenylurethan: „ „ „ „ : 1537 „ 1830 }
Turner und Merry „ : 1915 zu 2048 } $K' = 2013$.

Verschiedene.

Aus den wachsenden Werten schliessen wir, dass Thiophen zu einem beträchtlichen Grade associiert ist[1]), und dasselbe gilt für Nitromethan (loc. cit.), welches von 1400 bei 25° zu 1600 bei 50° steigt, und da sein theoretischer Wert, berechnet von Nitrobenzol und Nitroäthan (welche Konstanten geben) 1093 ist, schliessen wir, dass es von diesen in der Struktur verschieden ist.

Essigsäureanhydrid und Chloral scheinen associiert zu sein, da der einzige erreichbare Wert in jedem Fall bedeutend unter dem theoretischen Wert steht.

Kohlendioxyd, Schwefeltrioxyd und Stickstoffoxydul sind alle associiert.

[1]) Carrara und Ferrari, Gazz. chim. Ital. **36**, 427 (1906).

Tabelle 8.

Totale molare Oberflächenenergie des Wassers.

(Aus den Oberflächenspannungsbestimmungen von Ramsay u. Shields berechnet).

t	γ	$\gamma - t\dfrac{d\gamma}{dt}$	K	$K_{korr.}$
273°	73·21	107·9	742	737
283	71·94	108·7	747	755
293	70·60	112·2	772	774
303	69·10	116·1	799	792
313	67·50	116·9	807	810
323	65·98	119·3	827	825
333	64·27	121·3	843	843
343	62·55	$121{\cdot}2_5$	846	860
353	60·84	124·6	871	872
363	58·92	126·1	887	887
373	57·15	$125{\cdot}7_5$	889	900
393	53·30	129·1	922	925
413	49·42	132·0	950	950

$x_0 : x_{50} : x_{100} = 1{\cdot}35 : 1{\cdot}14 : 1{\cdot}00.$

Ramsay findet[1]: 1·215 : 1·100 : 1·00.

Hydroxylverbindungen.

Diese Klasse von Verbindungen, welche das grösste Interesse bietet, ist unglücklicherweise diejenige, in welcher wir am wenigsten genaue Werte für x berechnen können. Eine grosse Anzahl von Oberflächenspannungsbestimmungen ist vorhanden, aber in allen Fällen steigt der Wert für K, zeigt also Association. Da es wahrscheinlicher ist, dass der atomische Wert für Hydroxylsauerstoff von demjenigen, den wir dem ätherischen Sauerstoff zugestanden haben, verschieden ist, so scheint keine Methode vorhanden zu sein, den theoretischen Wert für K' für Alkohole, Phenole und Säure zu bestimmen. Bei der ersten Untersuchung der Resultate Ramsays und Shields für Methylalkohol war der Wert für K durch ein Intervall von 65° konstant, und dann stieg er ziemlich regelmässig. Dies war von grossem Interesse, da es die Beständigkeit eines doppelten oder dreifachen Moleküls innerhalb dieses Intervalls anzuzeigen schien; aber sorgfältige Untersuchung der Zahlenwerte ergaben, dass der Wert von γ bei 20°, durch Extrapolation erhalten, wirklich falsch war, und der oben erwähnte Teil der Konstanten wird nun eine geringe Unregelmässigkeit in der K-Temperaturkurve hervorrufen. Eine solche Extrapolation ist in den meisten Fällen etwas unsicher, und eine vorsichtige Bestimmung von γ für Methylalkohol zwischen 0°

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **15**, 115 (1894).

und 70° scheint ratsam zu sein. Carrara und Ferrari, die eine grosse Anzahl Alkohole untersucht haben, geben Werte von γ für Methylalkohol innerhalb dieses Intervalles, aber wir müssen alle ihre Bestimmungen unberücksichtigt lassen, wie dies auch Walden tat, da sie von denen von Ramsay und Shields in einigen Fällen mehr als 10% variieren; der Effekt auf die totale Oberflächenenergie ist viel grösser.

Alkohole.

Es existiert entschieden beträchtliche Association unter den niedrigsten Gliedern, die allmählich mit der aufsteigenden Reihe abnimmt. Myricylalkohol ist nur wenig, vielleicht gar nicht associiert, der Wert 3620 wurde von Waldens Data berechnet, worin er Zweifel in bezug auf Reinheit des Materials ausspricht. Tabelle 9 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen. Glykol und Glycerin sind auch viel associiert.

Tabelle 9.

Totale molare Oberflächenenergie der Alkohole.

Methylalkohol.		Äthylalkohol.	
t	K	t	K
318°	656	293°	732
343	597	313	740
353	634	333	772
363	636	353	783
373	638	373	815
383	645	393	865
393	674	413	918
403	692	433	970
413	723	453	1035
453	831	473	1060
493	893		

Tabelle 9 (Fortsetzung).

	$K_{(16-46°)}$	$K_{(46-78°)}$	$K_{(78-132°)}$
Propylalkohol	861	866	—
Isopropylalkohol	768	789	—
n-Butylalkohol	968	1034	1041
Isobutylalkohol	947	973	1038
Isoamylalkohol	1028	1088	1138
Allylalkohol	918	926	—

Säuren.

Ameisensäure und Essigsäure zeigen starke Association und schnelles Aufsteigen für K. Die nächsten Glieder der Reihe zeigen sich eigentümlich darin, dass sie Konstanten geben (Tabelle 10), und der einzig

mögliche Schluss ist, dass sie Doppelmoleküle bilden, oder dass ihre Association unterhalb der untersuchten Intervalle nicht variiert, d. h. ihre Dissociationswärme Null ist.

Tabelle 10.

Totale molare Oberflächenenergie der Fettsäuren.

Essigsäure.	
t	*K*
403	816
413	829
423	846
443	885
463	904
483	935
503	998
523	1005
543	1023
563	947

	16—46°	46—78°	78—132°	132—184°
Ameisensäure	770	807	—	—
Propionsäure	995	985	999	—
Buttersäure	1100	1072	1088	—
i-Buttersäure	1088	998	1000	—
Valeriansäure	1215	1205	1105	1194
i-Capronsäure	1258	1248	1250	—

Schwefelsäure von 10 bis 130° hat stete molekulare Aggregation (Tabelle 11), und Salpetersäure bei 11·6° bis 78·2° ist in Wirklichkeit konstant 1032—1001 (Aston und Ramsay). Alle die von Hewitt und Winmill untersuchten phenolischen Verbindungen, in welchen der Wert von K erhaltbar ist, zeigen Association, und wo nur ein Wert berechenbar ist, können keine Schlüsse in Abwesenheit des Werts für Hydroxylsauerstoff gezogen werden.

Tabelle 11.

Totale molare Oberflächenenergie der Schwefelsäure.

t	γ	$\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}$	K
10·2— 46·5	54·6	65·5	939
46·4— 78·5	53·4	64·8	942
78·5—132·5	52·1	62·7	924
132·5—184·6	50·4	65·8	952
184·6—237·7	48·2	72·3	1108
237·7—281·0	45·3	82·7	1292

Es gereicht uns zum Vergnügen, Herrn Prof. Dr. C. H. Lees F. R. S. für sein Interesse an unserer Arbeit zu danken, auch dafür, dass er unsere Aufmerksamkeit auf Whittakers Arbeit gelenkt hat.

Zusammenfassung.

1. Die totale molekulare Oberflächenenergie ist in unassociierten Flüssigkeiten unabhängig von der Temperatur:

$$\left(\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}\right)(Mv)^{2/3} = K.$$

2. Dieser Ausdruck ist eine atomische Funktion:

$$K = \Sigma(a).$$

3. In associierten Flüssigkeiten steigt der Wert für K, aber $\left(\gamma - t\frac{d\gamma}{dt}\right)(Mxv)^{2/3}$ sollte konstant sein (K'): wo der theoretische Wert K' berechnet werden kann, der Associationsfaktor x ist gegeben durch:

$$x = \left(\frac{K'}{K}\right)^{3/2}.$$

University of London, East London College.
Juni 1913.

Die Umwandlung $S_{rh.} \rightleftarrows S_{mon.}$

Antwort an Herrn Nernst.

Von

H. R. Kruyt.

(Eingegangen am 4. 7. 13.)

Die soeben erschienene Abhandlung[1]) von Herrn Nernst, in der er sich gegen eine Bemerkung richtet, die in meiner vierten Abhandlung[2]) über den Schwefel vorkommt, will ich hier kurz beantworten.

In erster Linie seien aus Herrn Nernsts Mitteilung zwei Sätze besonders hervorgehoben:

1. „Er berechnet nämlich einseitig aus einem beliebig herausgegriffenen Werte für die Differenz der spezifischen Wärmen die Umwandlungstemperatur."

Ich habe jene Berechnung nach vier verschiedenen Methoden durchgeführt, und zwar:

a) mittels aller bekannten Werte;

b) mittels aller bekannten Werte bis auf einen, der als sehr zweifelhaft zu betrachten ist;

c) mittels sämtlicher Werte, die aus Herrn Nernsts Laboratorium stammen;

d) mittels jener zwei, die unter den günstigsten Verhältnissen bestimmt wurden.

2. „Direkt unwahr ist die Behauptung Kruyts, dass die in der Tabelle 3[3]) verzeichneten Zahlen willkürlich berechnet seien."

Dürfte ich Herrn Nernst darum bitten, angeben zu wollen, an welcher Stelle meiner Abhandlung sich jene Behauptung findet?

Was die Hauptsache betrifft, so kann ich mich kurz fassen. Herr Nernst schreibt:

„Die beiden Konstanten in obigen Näherungsformeln sind so gewählt, dass der genaueste gemessene Wert auch am genauesten herauskommt."

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 546 (1913).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 726, spez. S. 738—740 (1913).

[3]) Die Tabelle der spezifischen Wärmen. Kruyt.

Die Umwandlungstemperatur ($A = 0$) wurde also nicht aus den spezifischen Wärmen und den kalorimetrischen Werten berechnet, sondern er berechnete umgekehrt die Differenz der spez. Wärmen unter Zugrundelegung der Umwandlungstemperatur. Unter diesen Verhältnissen ist dann die Übereinstimmung auf 1·1° bei wiederholter Berechnung der Umwandlungstemperatur nicht als auffällig zu bezeichnen. Da es sich um das Belegmaterial eines Theorems handelt, das die Berechnung chemischer Gleichgewichte aus thermischen Messungen bezweckt, hätte man ein derartiges Berechnungsverfahren wohl kaum erwartet.

Herr Nernst glaubt indessen, dass diese Art und Weise des Rechnens einem „kundigen Leser" von Pollitzers Monographie (S. 136) ohne weiteres klar wäre. Tatsächlich darf ich mich nicht zu diesen kundigen Lesern rechnen, da die dort gegebene Reihenfolge gerade die umgekehrte ist. Man liest nämlich auf S. 134 der zitierten Schrift: „Zur Berechnung von A bedürfen wir also 1. der Wärmetönung (S. 135) und 2. des Temperaturverlaufs der Molekularwärmen." Sodann folgt die Berechnung der Umwandlungstemperatur in der von mir kritisierten Weise, und weiter (S. 136): „während die Beobachtung in vorzüglicher Übereinstimmung hiermit usw. . . . liefert" und erst zum Schluss: „Ferner sind von Brönsted durch Löslichkeitsbestimmungen die Werte von A für einige Temperaturen ermittelt worden."

Herr Nernst macht mir nun den Vorwurf, ich habe die Umwandlungstemperatur berechnet, „ohne die von Brönsted gemessenen A-Werte zu berücksichtigen." Bisher glaubte ich, dass die Bedeutung des Wärmetheorems sich so charakterisieren lasse:

„Der Fortschritt, den unsere neue Hypothese uns bringt, zeigt sich darin, dass . . . bei kondensierten Systemen eine Berechnung von A lediglich aus thermischen Daten möglich wird." (Nernst, Theoretische Chemie, 5. Aufl., S. 700.)

Eine derartige Berechnung wird dementsprechend tatsächlich auf derselben Seite (136) von Herrn Pollitzer für Diamant und Graphit ausgeführt.

Aber auch bei Andern scheint die Auffassung zu bestehen, dass tatsächlich die Umwandlungstemperatur des Schwefels aus den experimentell ermittelten spez. Wärmen und den kalorimetrischen Messungen berechnet wäre, eine Auffassung, die offenbar von heute an nach Herrn Nernst als eine naive zu betrachten ist.

So schreibt z. B. Herr Planck[1]): „Wenn die Umwandlungswärme r und die spezifischen Wärmen C_p' und C_p in ihrer Abhängigkeit von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 45, Heft 1 (1912).

der Temperatur bekannt sind, so lässt sich hieraus die Schmelztemperatur, bzw. die Umwandlungstemperatur des Körpers berechnen."

Und auch hier folgt dann wieder die diskutierte Berechnung für den Schwefel.

Was die „vernichtende Kritik" der Herren de Leeuw und Smits anbetrifft, so habe ich in meiner fünften Abhandlung[1]) über den Schwefel nachweisen können, dass die Versuche des erstgenannten dem Tatbestande keineswegs entsprechen, und der kundige Leser wird bereits bemerkt haben, dass Herr Smits die Deutung der von ihm selbst und de Leeuw ausgeführten Versuche dahin abgeändert hat (ein Blick auf Fig. 4 seiner Abhandlung, spez. die Kurve *qq*, genügt, um dies einzusehen), dass diese Versuche völlig aus der Diskussion über ein tatsächliches Steigen, bzw. Fallen der Umwandlungstemperatur ausgeschaltet werden.

Wäre es demnach nicht besser gewesen, wenn Herr Nernst bei dieser Sachlage der Abhandlung von Herrn de Leeuw Zitate nicht entnommen hätte?

Schliesslich noch eine Bemerkung: dass meine Ausführungen sich nur gegen die befolgte Methode der Berechnung wandten, dürfte jedem Leser meiner vorigen Mitteilung wohl völlig klar gewesen sein. Der Satz: „Sollte jemand diese Behauptung anzweifeln, so wäre natürlich von ihm der Nachweis zu führen, dass man der Konstante C in Gleichung (1) doch einen merklichen Wert erteilen müsste" auf S. 548 von Herrn Nernsts Abhandlung kann sich dementsprechend wohl nicht auf meine Bemerkung beziehen.

[1]) Versl. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Versammlung des 25. Januar 1913.

Utrecht, van 't Hoff-Laboratorium,
1. Juli 1913.

Bücherschau.

Harry C. Jones, **Trattato di Chimica-Fisica,** Traduzione italiana con Note del Michele Giua. Milano, U. Hoepli, 1913. XX + 611 S. Format 16·5 : 24.

Der wohlbekannte Grundriss der physikalischen Chemie von H. C. Jones findet sich hier in italienischer Übersetzung vor zum Zeichen des andauernden Interesses, welches unsere südlichen Arbeitsgenossen an dem speziellen Fache nehmen. Da das Werk in seiner englischen Originalausgabe hier angezeigt worden ist, darf von einem Eingehen auf seinen Inhalt und seine Darstellung abgesehen werden. *W. O.*

Einführung in die höhere Mathematik für Naturforscher und Ärzte von I. Salpeter. Jena, G. Fischer, 1913. VII + 336 S. Format 16·7 : 24·8. Preis M. 12.—.

Zu der bereits recht reichlichen Literatur der mathematischen Lehrbücher, welche für die besondern Bedürfnisse der Naturforscher geschrieben sind, fügt sich auch das vorliegende hinzu. Diese Literatur ist insgesamt ziemlich neuen Datums, und ihr Entstehen fällt fast genau mit der Entwicklung der physikalischen Chemie zusammen. Für die Physiker war es vorher selbstverständlich gewesen, dass sie sich der üblichen Erziehung durch die reinen Mathematiker unterwarfen, die ihrerseits durch Vorlesungen über theoretische Physik diesen Bedürfnissen entgegen kamen. Als aber eine ganz andere Klasse von jungen Naturforschern, die Chemiker, höhere mathematische Bedürfnisse empfanden, liess sich das alte Verfahren nicht mehr recht durchführen, weil die wesentlich geometrischen Beispiele des frühern mathematischen Unterrichts von dem Anschauungskreise der Chemiker zu weit entfernt waren, und diesen zu wenig Denkmittel an die Hand gaben, um ihre speziellen Probleme zu erläutern. Die gelegentlich in der Physiologie aufgetretenen mathematischen Bedürfnisse waren zu sporadisch geblieben, als dass zu ihrer Befriedigung eine ausgedehnte Literatur notwendig gewesen wäre. Das Buch von Fick, welches für diesen Leserkreis gleichzeitig physikalische und mathematische Hilfsmittel bereit stellte, war fast ein Unikum geblieben. So hatte sich das Bedürfnis das entsprechende Organ geschaffen.

Was nun die Stellung des vorliegenden Buchs unter den ähnlichen anlangt, so haben wir es hier mit einer Bemühung zu tun, die modernen Strömungen in der Mathematik, welche auf eine möglichst weitgehende Reinigung und Klärung der grundlegenden Begriffe gerichtet sind, auch in den Unterricht der Naturforscher hineinzutragen. Und zwar in so weit und bis zu solchem Grade, als es die pädagogischen Notwendigkeiten erfordern und gestatten. Der Berichterstatter ist kein Mathematiker von Fach und sieht sich daher ausser Stande, diese Seite des Werks zu beurteilen. Was die andere Seite, die Beispiele aus der Physik, Chemie und Biologie anlangt, so hat er sie in den meisten Fällen sachgemäss und zutreffend gefunden. Nur das alte Schmerzenskind, die Energetik, lässt auch hier zu wünschen übrig. Wenn wir Seite 135 lesen: „Unter Energie eines Körpers, bzw. Körpersystems versteht man seine Fähigkeit, mechanische Arbeit zu verrichten", so muss man erkennen, dass der Verfasser die Denkarbeit, welche er an die mathematische

Seite seines Buchs gewendet hat, nicht an die physikalische hat wenden wollen. Nach dieser Definition würde beispielsweise das Wasser des ruhigen Meeres den Energieinhalt Null haben, denn es ist nicht fähig, mechanische Arbeit zu liefern, da es sich bereits auf dem niedrigsten Niveau befindet, und eine Temperaturdifferenz in ihm nicht vorhanden ist. Es handelt sich also, wie man alsbald sieht, um eine Verwechslung der freien Energie mit der Energie im allgemeinen. Ebenso ist die Definition der Energie als einer „Fähigkeit“ gerade im Munde des Mathematikers besonders zu tadeln. Die Energie ist eine quantitativ messbare Grösse, welche realer als alle andern bekannten Grössen ist, da das Erhaltungsgesetz der Energie, soweit unsere gegenwärtige Kenntnis reicht, restlos durch alle irgendwie vorhandenen Naturerscheinungen durchführbar ist. Die wirkliche Definition der Energie hat also diesen Quantitätscharakter auf irgendeine Weise zum Ausdruck zu bringen.

Dieser Bemerkung entsprechend, ist nun auch der Gesamteindruck, den das vorliegende Werk macht. Es scheint ihm noch die vollständige gedankliche Abklärung zu fehlen, welche jedem Buche, in dem sie vorhanden ist, den besondern pädagogischen Wert gibt, der von jedem Benutzer alsbald empfunden wird. Wenn wir beispielsweise auf Seite 137 eine für die Gesamtbetrachtung höchst wichtige Erwägung in eine Anmerkung verwiesen finden, so bedeutet das nichts anderes, als dass der methodische Inhalt des Problems noch nicht ganz reinlich herausgearbeitet worden ist.

Diese Anstände sind nicht gemacht worden, um das Buch etwa als unbrauchbar zu kennzeichnen, es wird vielmehr gerade wegen seines Charakters, der die eigene Entwicklung des Autors noch zur lebendigen Anschauung bringt, auf viele Leser anregend wirken können. Unter allen Umständen kann es dazu benutzt werden, neben einem andern ähnlichen Werke studiert zu werden und dadurch dem Studierenden die grosse Hilfe zu gewähren, welche in der Darstellung desselben Inhalts durch zwei möglichst verschiedene Autoren liegt. *W. O.*

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 46: **Physikalische Grundlagen der Elektrotechnik** von F. F. Martens. Erster Band: Eigenschaften des magnetischen und des elektrischen Felds. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1913. XII + 245 S. Format 13·8 : 21·5. Preis M. 7.20.

Der Inhalt dieses Buchs kann ebenso gut als der eines kurzen, auf mathematisch abgerundete Form gebrachten Lehrbuchs des Magnetismus und der Elektrizität bezeichnet werden. Es liegt dies in der Natur der Sache, denn von allen Techniken, die gegenwärtig in so mannigfaltiger Art entwickelt sind, ist die Elektrotechnik, weil die jüngste auch die rationellste, diejenige, deren Fortschritte am allerbestimmtesten von den Fortschritten der Theorie der benutzten Erscheinungen abhängig gewesen ist. Diese möglichst weitgeführte theoretische Klarheit ohne Zugeständnisse an populäre Hilfsmittel ist nun auch das Leitmotiv des vorliegenden Buchs. Der Inhalt zerfällt in zwei Abschnitte, von denen der erste das magnetische, der zweite grössere das elektrische Feld behandelt. Ein Schlusskapitel erörtert die verschiedenen Masseinheiten und Massysteme, nachdem in dem Werke sachgemäss durchgängig das elektromagnetische System (beispielsweise auch für die Beschreibung der elektrostatischen Erscheinungen) benutzt worden ist.

W. O.

Das Materialprüfungswesen unter besonderer Berücksichtigung der am Königl. Materialprüfungsamte zu Berlin-Lichterfelde üblichen Verfahren im Grundriss dargestellt. Unter Mitwirkung von A. Martens und vieler anderer Mitarbeiter, herausgegeben von F. W. Hinrichsen. Stuttgart, F. Enke, 1912. XX + 607 S. Format 16·5 : 25·5. Preis M. 18.—.

Während der Handwerker und die Hausfrau früherer Jahrhunderte durch die langjährige Übung während der Lehrjahre mit den Eigenschaften und Kennzeichen der wenigen Rohstoffe, die für sie in Frage kamen, genau bekannt wurden und deshalb sachgemässe Einkäufe für diese tätigen konnten, ist der heutige Betrieb sowohl der Klein- wie der Grossindustrie auf die Verwendung unzähliger Stoffe angewiesen, deren genaue Bekanntschaft zu machen nicht nur durch ihre grosse Anzahl, sondern auch durch ihren beständigen Wechsel ausgeschlossen ist. Somit tritt auch auf diesem Gebiete die Funktionsteilung und Funktionverbindung ein, welche die Charakteristik der Organisation aller modernen Betriebe ist, und es haben sich eigene Anstalten ausgebildet, welche die sachgemässe Beurteilung der Ausgangsmaterialien für die Industrie und die Privatbetriebe zur Aufgabe haben. Aus naheliegenden wirtschaftlichen und persönlichen Gründen sind derartige Anstalten am besten als Institute öffentlichen Vertrauens, d. h. als Staatsanstalten zu entwickeln, weil nur so eine ausreichend ehrliche Handhabung des Prüfungswesens zu sichern ist.

Das vorliegende Werk gibt einen Überblick über die bisherige Ausdehnung solcher Arbeit, wie sie sich unter der energischen Leitung von A. Martens an dem Lichterfelder K. Pr. Materialprüfungsamte entwickelt hat. Der Inhalt ist ungemein mannigfaltig. Nach einem allgemeinen Teil, der die Entwicklung und Organisation der genannten Anstalt in Lichterfelde, die allgemeinen Grundsätze für die Organisation des öffentlichen Materialprüfungswesens und eine kurze Schilderung der Verkehrsformen der Lichterfelder Anstalt enthält, bringt ein spezieller Teil die Beschreibung der einzelnen Prüfungsmethoden. Die Einteilung ist nach Materialien durchgeführt, so dass zunächst ein Kapitel Metalle die mechanischen, die metallographischen und die chemischen Prüfungen bringt. Ein ferneres Kapitel behandelt Erze; weitere: Anstrichfarben, Baumaterialien, Papier, Tinte, Rohstoffe, Erzeugnisse und Hilfsmaterialien der Textilindustrie einschliesslich der Farbstoffe, Brennstoffe, Wasser für technische Zwecke, Fette, Öle, Kautschuk, Leder, Sprengstoffe. Bei dem sehr grossen Umfang dieser verschiedenen Gebiete konnte es sich in einem einzelnen Buche natürlich nicht darum handeln, alle die Prüfungsmethoden so genau zu beschreiben, dass sie ohne weiteres von andern ausgeführt werden können. Vielmehr haben sich die Autoren, allerdings in etwas verschiedenem Grade darauf beschränkt, so viel von den Prüfungsmethoden mitzuteilen, als derjenige zu wissen braucht, welcher die Hilfe der Anstalt für seine Zwecke in Anspruch nehmen möchte.

So ist denn ein einigermassen buntscheckiges Werk zustande gekommen, welches durch das Einteilungsprinzip nach Stoffen und nicht etwa nach den Eigenschaften, auf welche geprüft wird, einen noch weniger systematischen Charakter bekommen hat. Für den organisatorisch Denkenden liegt hier die reizvolle Aufgabe vor, allgemeine Grundsätze ausfindig zu machen, nach welchen nicht nur der Stoff geordnet, sondern nach welchen auch die einzelnen Prüfungen so eingerichtet werden, dass sie die gestellten Fragen so direkt und so genau wie möglich beantworten. Dass dieses keineswegs überall der Fall ist, ergibt sich bald bei dem

Studium einzelner Abteilungen. So sind beispielsweise die chemischen Untersuchungsmethoden der verschiedenen Mineralfarben angegeben; für den Benutzer eines Bleiweisses aber kommt es durchaus nicht darauf an, ob darin einige Prozente Barytweiss enthalten sind, sondern sein Problem ist: wie gut deckt ein Anstrich mit diesem Bleiweiss von gegebener Dicke, und welche Dauerhaftigkeit hat ein so hergestellter Anstrich. Noch evidenter wird die geringe Zweckmässigkeit der chemischen Analyse bei den natürlich vorkommenden Gemengen wie Ocker oder grüne Erde, die als Anstrichfarben dienen. Hier wäre, da der Anstrich wegen seiner Farbe verwendet wird, ein Verfahren auszuarbeiten, welches die Deckfähigkeit und Farbergiebigkeit der betreffenden Probe zahlenmässig auszudrücken gestattet, wobei man auf die chemische Analyse ohne weiteres verzichten könnte.

Zu derartigen Untersuchungen und Betrachtungen gibt fast jede Seite dieses interessanten und vielseitigen Werks Anregung, und da das Materialprüfungswesen zweifellos zurzeit noch an dem allerersten Anfange seiner Entwicklung steht, so liegt hier für einen nachdenklichen und systematisch veranlagten Kopf ein reiches Feld fruchtbarster und nutzbringendster Betätigung vor. Muss man doch als Ziel der ganzen Entwicklung einen Zustand ins Auge fassen, in welchem der Konsument für jeden Artikel, den er kauft, eine entsprechende Garantie der verlangten Eigenschaften auf Grund des Zeugnisses einer amtlichen Materialprüfungsstelle beanspruchen wird. Da im allgemeinen der Physiko-Chemiker über eine reichere und mannigfaltigere Auswahl von Denk- und Prüfungsmitteln verfügt, als der sogenannte reine Chemiker, liegt hier für ihn ein besonders lockendes Betätigungsfeld vor. Damit ist diese etwas ausführlichere Anzeige des vorliegenden Werks wohl gerechtfertigt. *W. O.*

Die Wissenschaft, Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien. Heft 41: **Der Weltäther** von Oliver Lodge, übersetzt von Hilde Barkhausen. Braunschweig, Vieweg & Sohn, 1911. 107 S. Format 13·7 : 21·5. Preis M. 3.—.

Wie bekannt, ist der Lichtäther eine Substanz, von der man sicher nur das Eine weiss, dass nämlich ihr Dasein im mindesten als zweifelhaft bezeichnet werden muss. Im übrigen wechseln die dem Äther zugeschriebenen Eigenschaften von der Beschaffenheit eines äusserst verdünnten Gases bis zu der des härtesten Stahls. Seine Existenz verdankt der Äther der Annahme, dass die Energie nicht für sich selbst existieren kann, sondern notwendig eines Trägers von materieller Beschaffenheit bedarf. Die Annahme selbst ist offenbar willkürlich, und nur an der Hand vorhandener Analogien einer zufälligen Entwicklung nicht sowohl zur Bequemlichkeit des Denkens, wie zur Bequemlichkeit der Abgewöhnung von falschem Denken erfunden worden. Anderseits muss man betonen, dass der im übrigen leere, nur Energie als Strahlung enthaltende Raum ganz bestimmte Eigenschaften hat, von denen die wichtigste die Maximalgeschwindigkeit aller Energiebewegung in diesem Raum, die bekannte Lichtgeschwindigkeit ist. Es ist dieses nicht nur eine Grösse, welche bei den Strahlungen aller Art wieder auftaucht und deren Identität bei der elektromagnetischen Strahlung und beim Licht die erste Grundlage für die Gleichsetzungen beider Erscheinungen geliefert hat, sondern diese Zahl von $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec hat die aus den neuern Forschungen hervorgetretene Eigenschaft, dass sie die endliche Grenze jeder möglichen Geschwindigkeit darstellt. Eine grössere Geschwindigkeit ist deshalb nicht möglich, weil in der Nähe derselben

die Masse bereits als Funktion der Geschwindigkeit, und zwar mit ihr in gleichem Sinne wachsend aufgefasst werden muss, und bei einer diese Grenze übersteigenden Geschwindigkeit unendlich gross werden würde.

Wie sich nun der berühmte englische Physiker, dem die ganze Welt des auch nur denkbar Möglichen nur eben weit genug für seine Spekulationen ist, mit dem Ätherproblem abfindet, wird der Leser am besten selbst in dem Büchlein nachsehen. Für Oliver Lodge ist der Äther ebenso reell, wie die Feder, mit welcher er sein Buch niedergeschrieben hat, und vielleicht geht beim Studium seines Buchs auch auf den Leser etwas von diesem massiven Glauben über.

W. O.

Magnetochemie. Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur von E. Wedekind. Berlin, Gebr. Bornträger, 1911. VIII + 114 S. Format 15 : 22. Preis M. 3.—.

Da der Magnetismus eine eigene Energieform mit besondern Gesetzen ist, so sind für seine chemische Mannigfaltigkeit ebenso bestimmte stöchiometrische Gesetze zu erwarten, wie etwa für die Betätigung der Volumenergie in den Gasgesetzen oder die der elektrischen Energie in dem Faradayschen Gesetz. Und zwar handelt es sich auch hier wie in den genannten Fällen in erster Linie um die Kapazitätsgrösse der betreffenden Energie, die Magnetisierbarkeit oder magnetische Kapazität der betreffenden Stoffe. Der Verfasser hat mit treuem Fleiss zusammengestellt, was namentlich in jüngster Zeit auf diesem Gebiete geschehen ist. Dabei hat sich bei den organischen Verbindungen diese Eigenschaft, wie bereits bekannt war, als eine im wesentlichen additive, jedoch mit konstitutiven Beimischungen behaftete erwiesen. Sehr eigenartige und besondere Verhältnisse haben sich dagegen bei den Metallverbindungen ergeben, wo von additiven Beziehungen auch nicht entfernt mehr die Rede sein kann, und bestimmte molekulare Beschaffenheiten massgebend für die magnetischen Erscheinungen auftreten. Den Schluss des Bändchens bildet eine Darstellung der Magnetonentheorie von Pierre Weiss, durch welche der Verfasser eine übersichtliche und rationelle Gesamtbetrachtung der beobachteten und noch künftig zu beobachtenden Phänomene erhofft.

W. O.

Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung von L. Gurwitsch. Berlin, J. Springer, 1913. VIII + 278 S. Format 16 : 24·5. Preis M. 9.—.

Im Verhältnis mit der ungeheuren wirtschaftlichen Bedeutung des Erdöls ist die Chemie dieser Stoffe noch verhältnismässig wenig vorgeschritten, was zweifellos damit zusammenhängt, dass der Konsum sich gegenwärtig so gut wie vollständig mit dem Verbrauch der einigermassen gereinigten unmittelbaren Produkte begnügt, während eine technische Verwertung von chemischen Derivaten dieser Grundbestandteile noch kaum ins Auge gefasst ist. Das vorliegende Buch zerfällt in drei Abschnitte: Rohmaterialien, Fabrikation und Produkte. Der erste Abschnitt bringt zunächst die Chemie, dann die Physik des Rohöls nebst einer kurzen Charakteristik der wichtigsten Gruppen in Europa, Amerika und Asien. Der Abschnitt Fabrikation behandelt sachgemäss die Destillation und Raffination, und der letzte Abschnitt „Produkte“ erörtert die Eigenschaften der verschiedenen Destillationsergebnisse, der Benzine, Leichtöle, Schmieröle, des Paraffins und der Va-

seline. Da der Verfasser selbst seit vielen Jahren mitten in der Industrie des Erdöls steht, so ist eine sachgemässe Darstellung der angegebenen Punkte von vornherein gesichert. Und der mässige Umfang des ganzen Werks gestattet es auch dem Lehrer der Chemie, so viel von den Einzelheiten sich zu eigen zu machen, als er für seinen Unterricht in der reinen wie technischen Chemie gebraucht. *W. O.*

Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung von M. Planck. Zweite, teilweise umgearbeitete Auflage. Leipzig, J. A. Barth, 1913. XII + 206 S. Format 15·7 : 23·5. Preis M. 7.—.

Über die erste Auflage dieses wichtigen Buches ist seinerzeit berichtet worden. Die zweite unterscheidet sich von jener durch einen mehr systematisch durchgeführten Aufbau, wonach die fundamentale Annahme der Elementarquanten nicht mehr als Korrektur der ursprünglichen Ansätze, mit denen sie tatsächlich im Widerspruche steht, erscheint, sondern von vornherein dergestalt eingeführt wird, dass später keine Abänderung der gemachten Voraussetzungen erforderlich wird. Über die Wichtigkeit der ganzen Angelegenheit, die sich hier auf dem besondern Problem der Wärmestrahlung entwickelt, ist bereits in anderem Zusammenhange einiges gesagt worden. Wissenschaftsgeschichtlich ist es ganz wohl verständlich, dass Resultate von solcher Beschaffenheit gerade an diesem Problem gewonnen werden, denn das allgemeine Temperaturgesetz der Wärmestrahlung, wie es von Kirchhoff gefordert und von Planck aufgestellt worden ist, stellt ein Naturgesetz von allergrösster Allgemeinheit dar. Denn es ist in letzter Instanz von der Natur des strahlenden Körpers unabhängig, da man ja jeden strahlenden Körper durch passende Anordnung zu der Beschaffenheit bringen kann, dass er den Normalfall der schwarzen Strahlung verwirklicht. Da anderseits strahlungsfreie Körper nicht vorhanden sind, sondern ein jeder strahlt, so handelt es sich tatsächlich um eine sehr viel fundamentalere Eigenschaft des uns bekannten Energiegebiets, als es beispielsweise die Gravitation ist. Diese Bemerkungen werden genügen, um erneut auf die Wichtigkeit des vorliegenden Werks hinzuweisen. *W. O.*

Mathematisch-physikalische Schriften für Ingenieure und Studierende, herausgegeben von E. Jahnke. Nr. 16: **Dispersion und Absorption des Lichts in ruhenden isotropen Körpern, Theorie und ihre Folgerungen** von D. A. Goldhammer. Leipzig und Berlin, B. G. Teubner, 1913. VI + 144 S. Format 13·3 : 20·5. Preis M. 3.60.

Der Verfasser entwickelt die mathematische Theorie des genannten Gegenstands in umfassender Weise auf Grundlage der Theorie von M. Planck, welche bisher nur für Nichtleiter mit nur einem Absorptionsstreifen entwickelt war. Er dehnt die Theorie auf Körper mit mehrern Absorptionsstreifen und auf Leiter oder Metalle aus und deckt damit die Gesamtheit der normalen Fälle. Der Berichterstatter sieht sich ausserstande, ein fachgemässes Urteil über den Inhalt der Schrift abzugeben, und begnügt sich deshalb damit, die Zusammenfassung mitzuteilen, welche der Autor selbst von den Resultaten seiner Untersuchung gegeben hat:

„Fassen wir nun alles in den vorhergehenden Nummern niedergelegte zusammen, so können wir sagen: die Verallgemeinerung der Dispersionstheorie von

M. Planck auf den Fall vom lichtabsorbierenden Nichtleiter mit mehrern Absorptionsstreifen scheint nirgends mit der Erfahrung in Widerspruch zu kommen. Wird seinerzeit die Elektronentheorie so weit entwickelt, dass man konsequent von dem molekularkinetischen Standpunkte aus den Ursprung der Dämpfung und der quasielastischen Kraft zu erklären imstande sein wird, so wird dadurch in der Dispersionstheorie nichts geändert. Nur werden dann die Konstanten der Resonatoren K, L, M einen Ausdruck mittels der Elektronenkonstanten erhalten. Dabei wird wahrscheinlich M als eine Funktion der Wellenlänge erscheinen.

Die gegenwärtige Stellung der Dispersionstheorie gegen die Elektronentheorie lässt sich mit der Stellung vergleichen, welche z. B. die Elastizitätstheorie gegen die kinetische Theorie der Materie nimmt: die Elastizitätstheorie hat eine sehr grosse Vollkommenheit erreicht, obwohl man doch bis jetzt nicht imstande ist, die elastischen Druckkräfte molekularkinetisch zu erklären.

Was nun die Leiter — hauptsächlich die Metalle — anbetrifft, so erscheinen sie in unserer Theorie als ein gewisser Grenzfall der Nichtleiter. Ein solcher Standpunkt führt zu einer Reihe interessanter Schlüsse, die, soviel man sehen kann, mit der Erfahrung auch in keinem Widerspruch stehen. Doch ist es natürlich nicht möglich, schon jetzt die Theorie an allen Erscheinungen zu prüfen. Manche Mängel der Theorie sind somit nicht ausgeschlossen; man muss vielmehr die Theorie nur für einen Versuch halten, den Erklärungen der Dispersion und Absorption des Lichts in den Metallen eine Erklärung auf einem höchst einfachen Wege zu geben.

Wird man aus irgend welchen Gründen genötigt sein, auf diesen Weg zu verzichten und zu einer besondern Annahme von freien Elektronen zurückzugreifen, so werden dadurch die Dispersionsgleichungen für die Metalle sicher viel komplizierter erscheinen, als es in der oben niedergelegten Theorie der Fall ist.“

W. O.

Elektromagnetische Theorie der Dämpfe mit spezieller Berücksichtigung des Wasserdampfs von E. Wertheimer. Zürich, Schulthess & Co., 1913. 80 S. Format 14 : 21. Preis M. 2.—.

Auch diese Schrift gehört dem gleichen Forschungsgebiete an wie die vorstehend angezeigten und lässt insbesondere die Vorgänge erkennen, welche sich in der Physik durch die Verdrängung der bisherigen klassischen Mechanik seitens der elektromagnetischen Theorie vollziehen. Der Verfasser geht von dem Nachweise Sommerfelds aus, dass das Postulat der kinetischen Theorie, wonach Gleichheit der Temperatur in zwei Phasen gleiche translatorische Bewegungsenergie bedingt, nicht mehr als gültig aufrecht zu erhalten ist und durch eine entsprechende Grenzbedingung für die elektromagnetische Strahlung ersetzt werden muss. Demgemäss ist die ganze kinetische Theorie der Materie durch eine entsprechende elektromagnetische zu ersetzen, wobei gleichzeitig, wie man sieht, das Postulat einer energetischen Definition der Materie erfüllt wird. Wie nun dieser merkwürdige und tiefgreifende Übergang sich zu vollziehen hat, wird an dem Beispiel des Wasserdampfs in der Nähe seiner Sättigung gezeigt. Als Definition des Dampfs dient dabei die Voraussetzung, dass das spezifische Volumen grösser ist als das kritische. *W. O.*

Qualitative Analyse auf präparativer Grundlage von W. Strecker. Berlin, J. Springer, 1913. VIII + 187 S. Format 16 : 24·5. Preis M. 5.—.

Nachdem über ein halbes Jahrhundert hindurch die Chemiker an der Hand der qualitativen und quantitativen Analyse wesentlich auf derselben Grundlage ausgebildet worden sind, die seinerzeit in dem Unterrichtslaboratorium Liebigs festgelegt wurde, haben sich schon seit Jahrzehnten Stimmen geltend gemacht, wonach die Ausbildung in den präparativen Arbeiten dabei zu kurz kommt. Dass zu Liebigs Zeiten ein solcher Übelstand nicht auftrat, der ja von dem genialen Organisator des chemischen Unterrichts nicht übersehen worden wäre, liegt daran, dass damals der Handel noch nicht die reinen Präparate dem Chemiker zur Verfügung stellte, so dass im Laboratorium stets eine ganze Menge Arbeit nötig war, um die Ausgangsmaterialien und Gebrauchsstoffe, reine Säuren, reine Alkalien usw. aus den Rohstoffen darzustellen und sie zu reinigen, wodurch dann die präparative Seite der anorganischen Chemie ganz ausreichend zur Geltung kam. Der erwähnte Umstand, dass dieser Teil der Laboratoriumsarbeit längst überflüssig geworden ist, hat dann zu der notwendigen Ergänzung durch präparatorische Übungen geführt. Und auch der Weg, diese Ergänzung dadurch zu gewinnen, dass die Objekte der qualitativen und quantitativen Analyse von den Praktikanten selbst hergestellt werden, ist schon wiederholt beschritten worden. In dem vorliegenden Werke ist dieser Gedanke sehr weitgehend durchgeführt worden, indem mit dem analytischen Unterrichtsgang gleichzeitig ein recht ausgiebiges präparatives Praktikum verbunden ist. Dem Berichterstatter besteht kein Zweifel darüber, dass dies der richtige Weg ist, um die sehr einseitige chemisch-praktische Schulung, wie sie die Analyse allein bisher gebracht hat, in notwendiger und erwünschter Richtung zu ergänzen. Stichproben haben ihm den Eindruck gemacht, dass die richtig gestellte Aufgabe auch in sachgemässer Weise gelöst ist. *W. O.*

Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege von J. Formanek und E. Grandmougin. Zweite, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage. II. Teil, 2. Lieferung. Berlin, J. Springer, 1913. S. 165—366. Format 16 : 24. Preis M. 14.—.

Wegen des allgemeinen Charakters dieses wertvollen Werkes sei auf die Anzeige des ersten Teils verwiesen. Die vorliegende zweite Lieferung des zweiten Teils bringt den Schluss der blauen Farbstoffe mit einer Übersicht derselben und behandelt vollständig die roten. Eine dritte Lieferung soll das ganze Werk abschliessen. *W. O.*

Kurzes chemisches Praktikum für Mediziner und Landwirte von F. Arndt. Leipzig, Veit & Co., 1912. VIII + 88 S. Format 14·5 : 21. Preis M. 3.—.

Auch dieses Handbüchlein für chemische Übungen hat im wesentlichen didaktische Zwecke, indem es neben der Kenntnis der wichtigsten analytischen Reaktionen auch noch eine Anzahl allgemeiner Vorstellungen und Denkmittel aus dem Gebiet der modernen physikalischen Chemie vermittelt, deren Beherrschung auch dem künftigen Mediziner und Landwirt wegen ihrer mannigfaltigen Anwendungen im physiologischen Gebiete von Wichtigkeit ist. Im übrigen ist der Gegenstand, im allgemeinen sowohl, wie auch nach der physikochemischen Seite in einer ausgedehnten und mannigfaltigen Literatur so eingehend durchgearbeitet, dass nur

ein sehr unfähiger Autor erhebliche Fehler begehen könnte. Im vorliegenden Falle ist eine derartige Möglichkeit ausgeschlossen, da der Verfasser sich bereits vorteilhaft durch eine Anzahl didaktisch wertvoller Werke bekannt gemacht hat.

W. O.

Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus. In fünf Bänden. Bearbeitet in Gemeinschaft mit zahlreichen Physikern von L. Graetz. II. Band, 1. Lieferung. Leipzig, J. A. Barth, 1912. IV + 336 S. Format 16 : 25. Preis M. 13.—.

Vor kurzem ist das Erscheinen des vorliegenden Werkes angezeigt und mit den allgemeinen Bemerkungen begleitet worden, welche es ausgelöst hat. Der vorliegende erste Teil des zweiten Bandes behandelt: Stationäre Ströme von Auerbach; Messapparate und Messmethoden für stationäre Ströme von W. Jaeger; Absolute Masse und Einheiten von demselben. *W. O.*

Der Kautschuk, seine Gewinnung und Bearbeitung von W. Wolf-Czapek. Berlin, Union Deutsche Verlagsgesellschaft, 1912. 132 S. Format 12·5 : 18. Preis M. 4.—.

Das kleine Büchlein macht keine Ansprüche auf besondere Wissenschaftlichkeit noch auch auf eingehende Darstellung der chemischen und physikalischen Verhältnisse dieses wichtigen Stoffs, sondern dient nur als allererste Orientierung bezüglich Herkunft, chemischer Beschaffenheit, reinen und vulkanisierten, bzw. versetzten Kautschuks, sowie der Fabrikationsmethoden. Ein Eingehen auf spezielle Fragen ist bei allem vermieden. *W. O.*

Kolloidchemie der Muskelkontraktionen. Über den Zusammenhang von elektrischen, mechanischen und chemischen Vorgängen im Muskel von W. Pauli. Dresden und Leipzig, Theod. Steinkopff, 1912. 24 S. Format 14·5 : 22·5. Preis M. 1.—.

Es gibt Theorien der Muskelkontraktionen ungefähr in gleicher Anzahl, als es verschiedene Energiearten gibt, deren Anwesenheit man im Muskel annehmen muss oder darf. Und so ist es denn auch natürlich, dass die neuerdings aus dem Gebiet der Kolloidchemie gewonnenen Einsichten für das überaus wichtige und mannigfaltige Problem zu verwerten gesucht werden. Wie das im einzelnen seitens des Verfassers geschehen ist, wird der interessierte Leser am besten an Ort und Stelle nachsehen. *W. O.*

Handbuch der analytischen Chemie von F. Peters. 1. Lieferung (Band II: Arsen, Antimon und Zinn, Bog. 1—4). Heidelberg, C. Winter, 1912. S. 1—64. Format 17 : 25·5. Subskriptionspreis M. 2.—; Einzelpreis M. 4.—.

Die vorliegende erste Lieferung eröffnet das Erscheinen eines neuen Werkes, welches in dem Gebiete der analytischen Chemie genau dasselbe darstellen soll, was der „Gmelin-Kraut-Peters“ auf dem der anorganischen und der „Beilstein“ auf dem der organischen Chemie darstellt. Es soll mit andern Worten die gesamte Literatur der analytischen Chemie derart bearbeitet werden, dass alles Zusammengehörige systematisch geordnet und zitiert ist, so dass derjenige, welcher dieses Hilfsmittel zur Hand nimmt, vollkommen sicher sein kann, auf alles aufmerksam gemacht zu werden, was über den jeweiligen Gegenstand veröffentlicht worden ist.

Es ist keine Frage, dass eine derartige Bearbeitung für jeden Teil der Chemie und allgemein für jedes Gebiet der Wissenschaft eine Notwendigkeit ist. Eine andere Frage ist es freilich, ob die alte Form des Handbuchs tatsächlich auch den Anforderungen entspricht, welche man an eine völlig rationelle Aufarbeitung des wissenschaftlichen Materials stellen kann. Durch diese Form wird nämlich in demselben Band eine Menge Material zusammengebracht, welches von dem jeweiligen Benutzer gar nicht gebraucht wird, der im allgemeinen nur einige oder einige Dutzend Seiten von dem ganzen Bande für seine besondern Zwecke nötig hat. Es wäre also auch hier das Prinzip der Teilung des gesamten Stoffs in wenig umfangreiche Monographien ganz besonders am Platze gewesen. Leider ist nunmehr der Plan und die Organisation des ganzen Werkes schon bestimmt, so dass die hier gegebene Anregung für die laufende erste Auflage des Werkes nicht zur Anwendung kommen kann. Hoffentlich wird aber später das gesamte vorhandene Material nochmals in dem angeregten Sinne bearbeitet werden können, und an den verdienten Herausgeber sei deshalb die besondere Bitte gerichtet, dieses Arbeiten so vollständig wie möglich zu konservieren, damit sie in dem gedachten Sinne später ausgiebiger verwertet werden können.

Die Durchsicht der vorliegenden Lieferung ergibt, dass die allgemeine Ordnungstechnik des Gmelin-Kraut auch hier vollständig beibehalten worden ist. Es ist das Zusammengehörige jeweils in besondere Paragraphen gebracht worden, und jede Mitteilung ist durch das Zitat ihres Autors belegt. Die Gesamtanordnung des Werkes, die auf 14 Bände berechnet ist, läuft darauf hinaus, dass der erste Band einen allgemeinen Teil bringen soll, welcher zunächst die physikalisch-chemischen Grundlagen der Analyse, allgemeine Regeln und Manipulationen, sodann allgemeine Methoden, Analysengänge, und drittens Apparate und ähnliches behandeln soll. Sämtliche übrigen Bände sind den einzelnen Elementen in bestimmter Reihenfolge gewidmet, so dass bei jedem dieser Elemente alles zusammengetragen sein wird, was sich auf seinen analytischen Nachweis und seine Messungen bezieht. Das Studium der später erscheinenden Lieferungen wird ergeben, wie weit diese Anordnung rationell genannt werden kann, da doch zweifellos eine grosse Anzahl allgemeiner Verfahren vorhanden sind, die in wenig verschiedener Form auf verschiedene, zuweilen zahlreiche Elemente Anwendung finden. Ich erinnere beispielsweise an die Methode der Jodometrie. Hiermit wird genug gesagt sein, um das Interesse der Fachkreise an dieser wertvollen Neuerscheinung anzuregen, und dem Berichterstatter wird es ein Vergnügen sein, von der weitern Entwicklung des Werkes seinerzeit Nachricht zu geben. *W. O.*

Sammlung Göschen. Berlin und Leipzig, Göschensche Verlagsbuchhandlung. Format 10·5 : 16. Preis jedes Bändchens 90 Pf.

Von der bekannten, erstaunlich billigen Sammlung Göschen liegen wieder einige Bändchen vor, welche dem Interessenkreis der Leser dieser Zeitschrift näher stehen. Joseph Klein berichtet über organische Chemie (Heft 98). Dasselbe tut Hugo Bauer in ausführlicherer Weise, indem das erste Bändchen den ersten Teil der Aliphatischen Verbindungen umfasst (191).

Physiologische Chemie findet sich von A. Legahn (241), Analytische Chemie von J. Hoppe behandelt (247). Da die Bändchen, wenn auch mit Unterschieden, durchschnittlich auf durchaus anerkennenswerter wissenschaftlicher Höhe stehen,

so wird der Chemiker die häufig an ihn gelangenden Fragen nach einer kurzen Einführung in seine Wissenschaft durch den Hinweis auf die Sammlung Göschen beantworten können. *W. O.*

Aus Natur und Geisteswelt. Sammlung wissenschaftlich - gemeinverständlicher Darstellungen. Leipzig, Verlag von B. G. Teubner. Format 12·5 : 18. Preis jedes Bändchens M. 1.—.

Von dieser sorgfältig redigierten Sammlung liegen die Bände vor: Wedding, Eisenhüttenwesen in vierter Auflage; A. Rotth, Grundlagen der Elektrotechnik; W. Block, Masse und Messen; R. Börnstein, Einleitung in die Experimentalphysik; G. Kümmell, Photochemie; W. Löb, Einführung in die Biochemie. Es wird, nachdem an früherer Stelle der allgemeine Charakter dieser Sammlung gekennzeichnet worden ist, der Hinweis auf die inzwischen hinzugekommenen Bändchen genügen. *W. O.*

Bücher der Naturwissenschaft, herausgegeben von S. Günther. Leipzig, Druck und Verlag von Philipp Reclam jun. Format 9·5 : 14·5.

Der Berichterstatter hat seinerzeit die Ehre gehabt, diese Sammlung, welche an Wohlfeilheit bei wissenschaftlich durchaus auf der Höhe stehender Beschaffenheit des Textes einzig dasteht, durch seinen Grundriss der Naturphilosophie zu eröffnen. Inzwischen ist die Zahl dieser Hefte sehr erheblich vermehrt worden. Es liegen vor: Max Speter, Die chemischen Grundstoffe; Th. Bugge, Chemie und Technik; Lampert, Abstammungslehre; derselbe, Vom Keim zum Leben; B. Messerschmitt, Der Sternenhimmel; G. Bugge, Strahlungserscheinungen und Radioaktivität; E. Alt, Das Klima; B. Messerschmitt, Physik der Gestirne; F. Adami, Die Elektrizität. Wir besitzen nun eine ganze Reihe ähnlicher Unternehmungen, durch welche solide wissenschaftliche, hauptsächlich naturwissenschaftliche Kenntnisse den weitesten Kreisen für einen Preis zugänglich gemacht werden, der auch für den Unbemittelten erschwingbar ist. Dass alle diese Ausgaben nebeneinander existieren und entwickelt werden, beweist, da ihr wirtschaftlicher Erfolg ja unbedingt auf einem ausgedehnten Absatz beruhen muss, dass sie, diesen Absatz tatsächlich gefunden haben. Und hieraus lässt sich weiter entnehmen, dass der Name des „Naturwissenschaftlichen Jahrhunderts“, den das 19. Jahrhundert so ehrlich und reichlich verdient hat, voraussichtlich in noch gesteigertem Masse dem 20. wird zugeschrieben werden dürfen. *W. O.*

Druckfehlerberichtigung

zu der Abhandlung von H. v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 144 (1913):
In Tabelle 25 ist zu setzen Benzylalkohol statt Butylalkohol.

Internationales Institut Solvay für Physik.

Geschäftsstelle: **Park Leopold, Brüssel.**

Für das Jahr 1913—14 steht die Summe von 20000 Franc zur Verfügung für die Unterstützung von experimentellen Arbeiten im Gebiete der Physik und physikalischen Chemie; sie soll vorzugsweise im Interesse von Untersuchungen über Strahlungserscheinungen (einschliesslich Röntgenstrahlen und Radiumstrahlen) sowie über die Energiequanten- und Molekulartheorie verwendet werden.

Die Mittel werden ohne Unterschied der Nationalität auf Vorschlag eines internationalen wissenschaftlichen Comités durch die Verwaltungskommission des Instituts zugewiesen. Diese besteht aus den Herren Professoren P. Heger, E. Tassel und J. E. Verschaffelt in Brüssel, das wissenschaftliche Comité aus Herrn H. A. Lorentz, Präsident (Haarlem), Frau M. Curie (Paris), M. Brillouin (Paris), R. B. Goldschmidt (Brüssel), H. Kamerlingh-Onnes (Leiden), W. Nernst (Berlin), E. Rutherford (Manchester), E. Warburg (Berlin) und M. Knudsen, Sekretär (Kopenhagen).

Unterstützungsgesuche sind vor dem **15. September 1913** an Herrn Professor H. A. Lorentz, Zijlweg 76, Haarlem, Holland, zu richten. Sie müssen genaue Angaben über die zu lösenden Probleme, die anzuwendenden Mittel und die gewünschte Summe enthalten; auch ist es wichtig, alle Einzelheiten hinzufügen, welche von dem wissenschaftlichen Comité in Betracht gezogen werden können.

Über die Elektrochemie der Halogene (Chlor, Brom, Jod, Chlorjod, Bromjod und Jodtrichlorid) in Nitrobenzol[1]).

Von

L. Bruner und A. Galecki.

(Mit 12 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 13.)

Inhalt:

Wohl die glänzenden Erfolge der Ionentheorie im Gebiete der Elektrochemie und der Thermodynamik der wässerigen Lösungen hatten es zur Folge, dass manche höchst wichtige aber schwerer zu beantwortende Fragen der allgemeinen Elektrochemie für längere Zeit ausser acht gelassen worden sind. Man begnügte sich mit dem unbestimmten Begriff des Salzes, als des typischen Elektrolyts, und mit dem Wasser, als dem ausgezeichneten ionisierenden Medium. Von diesen zwei Stieffragen der klassischen Elektrochemie: welche Stoffe und in welcher Lösung sie als Leiter auftreten können, hat doch in letzter Zeit die zweite eine sorgsamere Pflege gefunden. Neben den theoretischen Erörterungen von W. Nernst, J. J. Thomson, J. Brühl und andern sind es besonders die sehr ausgedehnten Untersuchungen P. Waldens[2]), die über die zahlreichen Zusammenhänge zwischen Ionisierungsfähigkeit und den übrigen Eigenschaften der Medien Klarheit geschaffen haben.

[1]) Die vorliegende Untersuchung, sowie die sich anschliessenden Arbeiten von J. Sahbill und E. Bekier wurden im Sommersemester 1908 in Muspratt Laboratory für physik. Chemie an der Universität Liverpool (Direktor Prof. F. G. Donnan, dem ich für sein freundliches bereitwilliges Entgegenkommen auch hier bestens danke) begonnen und dann in den Jahren 1909—1911 in dem II. Chem. Univ.-Laboratorium in Krakau weitergeführt. Durch die Abreise des Herrn Dr. A. Galecki, sowie durch andere Beschäftigung bei der Gründung und Errichtung einer neuen Laboratoriumsabteilung war ich verhindert, die Arbeiten druckfertig zu machen. Eine vorläufige Mitteilung ist in der Z. f. Elektroch **16**, 204 (1910) publiziert worden (Anm. von L. Bruner).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie passim.

Viel mangelhafter sind dagegen unsere Kenntnisse über die gerechte Ausdehnungsmöglichkeit des Begriffs eines Elektrolyten. Es ist wieder das Verdienst Waldens[1]), auf solche Fälle „anormaler" elektrischer Leiter ausführlich hingewiesen zu haben. Stoffe, wie JBr, JCl_3, J_2, PCl_3, PBr_5, S_2Br_2 besassen in SO_2, $AsCl_4$, SO_2Cl_2 und andern Lösungsmitteln deutlich ausgeprägte Leitfähigkeit. Was die Deutung derartiger Fälle anbetrifft, so begnügte sich Walden mit blossen Spekulationen, und es mag schon hier ausdrücklich hervorgehoben werden, dass durch blosse Leitfähigkeitsmessungen keine genauere Auskunft über die Art und Ursache der beobachteten Leitfähigkeit erhalten werden kann. Von den von Walden auf elektrische Leitfähigkeit untersuchten Stoffen sind, als besonders einfaches Beispiel, die freien Halogene und ihre Verbindungen miteinander, die in hohem Masse eine strengere Aufmerksamkeit verdienen. Als wahrscheinliche Ursache der Leitfähigkeit der Halogene ist von P. Walden eine Ionisation, etwa nach dem Schema:

$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$$
$$2\,J_2 \rightarrow J_3^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,J'$$

vorgezogen worden, wobei als Nebenbeweise manche chemischen und physikalischen Tatsachen hinzugezogen wurden.

Zu der Frage der „elektrolytischen" Eigenschaften der Halogene wurde ich geführt durch meine unter Mitwirkung meiner Schüler ausgeführten Untersuchungen über die Dynamik der Bromsubstitution[2]). Es zeigte sich nämlich, dass in ionisierenden Medien, wie z. B. in Nitrobenzol, das Brom die aromatischen Kohlenwasserstoffe ganz vorzugsweise in dem Kern angreift, und auch dabei die Reaktion kinetisch anders verläuft.

Es lag damals nahe, im Anschluss an die Beobachtungen Waldens auch in diesem Fall die Ursache in der Anwesenheit der Ionen zu sehen und zu folgern, dass auch nitrobenzolische Brom- und Jodlösungen Leiter der Elektrizität sein werden. Das dem so ist, hat eine vorläufige Untersuchung auch sofort richtig ergeben[3]).

In diesem, wie auch in den übrigen analogen Fällen bleibt jedoch die Frage nach der Natur der die Leitfähigkeit besorgenden Ionen ganz

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 385 (1903).

[2]) L. Bruner und J. Dluska, Chemische Dynamik der Bromierung des Toluols. Bull. Ac. Sc. Cr. 1907; L. Bruner und J. Vorbrodt, Einfluss der Lösungsmittel auf die Verteilung der Isomere. Bull. Ac. Sc. Cr. 1909.

[3]) L. Bruner, Über die elektrische Leitfähigkeit von Brom und Jod in Nitrobenzol. Bull. Ac. Sc. Cr. 1907, (731).

offen. Die weitgehenden Spekulationen Waldens, die uns eine polare Spaltung der Molekel der Halogene, positive Brom- und Jodkationen zumuten, wie verlockend sie auch sein mögen, können ohne strenge elektrochemische Beweise nicht gebilligt werden. Die genaue Erforschung dieser Elektrolyte kann für eine Theorie derselben nicht entbehrt werden.

Dies veranlasste mich, mit meinen Mitarbeitern, Herren Dr. A. Galecki, E. Bekier und J. Sahbill die Elektrochemie freier Halogene in Lösungen (und auch im geschmolzenen Zustande) genauer zu untersuchen. Wir wählten dazu als Lösungsmittel erstens das bereits von L. Bruner[1]) in dieser Beziehung vorgeprüfte Nitrobenzol, und zweitens das von Walden am besten untersuchte Schwefeldioxyd.

Erster Teil.

I. Leitfähigkeitsmessungen.

Wie bereits die Vorprüfung ergab, verhalten sich Brom, Jod und ebenso die Verbindungen JCl, JCl_3, JBr in Nitrobenzol als Leiter; die Werte der resultierenden Leitfähigkeit sind jedoch schwankend, und zwar wachsen dieselben regelmässig mit der Zeit. Von den möglichen Verunreinigungen des Nitrobenzols, die daran Schuld sein könnten, kommt wohl zuerst in Betracht die Feuchtigkeit, da, wie in letzter Zeit nachgewiesen worden ist, das Nitrobenzol trotz seines geringen Lösungsvermögens dem Wasser gegenüber doch recht hygroskopisch ist. Eine dahingerichtete Untersuchung von E. Beckmann und G. Lockemann[2]) ergab, dass Chlorwasserstoff in feuchtem Nitrobenzol eine etwa dreimal grössere Leitfähigkeit hat als in ganz trockener Lösung.

Es galt also, neben einfachen Leitfähigkeitsmessungen in feuchtem $C_6H_5NO_2$, solche in absolut reinem und trockenem auszuführen. Diese letzten sollten zugleich unter peinlichsten Kautelen, mit Ausschluss aller Hahnverbindungen, in vollkommen aus Glas zusammengeblasenen Apparaten ausgeführt werden.

1. Leitfähigkeitsmessungen in trockenem Nitrobenzol. Materialien und Apparatur.

Materialien. Brom und Jod sind als reinste Handelsware von Kahlbaum bezogen; das Brom wurde durch zweimalige Kristallisation und Destillation über BaO gereinigt; das Jod wurde mit KJ resublimiert.

[1]) Vgl. Anm. 3, S. 514.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 385 (1907).

Reines Nitrobenzol (Merck; Marke „hell") wurde zuerst mit Brom versetzt und etwa eine Woche stehen gelassen, um etwaige leicht bromierbare Verunreinigungen zu entfernen. Das Brom wurde dann mit verdünnter Natronlauge entfernt, das Nitrobenzol mit Wasser sorgfältig gewaschen, über Chlorcalcium mehrere Tage getrocknet und dann dreimal destilliert, indem nur die Fraktion, die konstant innerhalb eines halben Grads siedete (210·5 bis 211°), für weitere Versuche verwendet worden ist. Die Farbe dieses Nitrobenzols war ganz blass grünlichgelb; der Brechungsexponent war $n_D = 1{\cdot}55315$ ($t = 20°$).

Die Leitfähigkeit dieses Nitrobenzols konnte mit einem Widerstandskasten von 10000 Ohm und einem Gefäss von der Kapazität ca. 0·3 nicht gemessen werden: sie beträgt also höchstens $k = 3{\cdot}0 \,.\, 10^{-8}$. Diese Zahl ist kleiner als diejenige von Lincoln[1]), der die Leitfähigkeit seiner Proben aus weniger als $3{\cdot}8 \,.\, 10^{-7}$ angibt, und auch als diejenige von Beckmann, aus dessen Angaben sich k von der Grössenordnung $1{\cdot}0 \,.\, 10^{-7}$ berechnet.

Es ist allgemein bekannt, wie schwer es ist, die definitiven Leitfähigkeitswerte für die reinen Solvenzien zu bestimmen. Dass manchmal die sorgfältigsten Reinigungsverfahren versagen können, geht aus folgender Beobachtung hervor. Das von uns am Anfang der Versuche bezogene Nitrobenzol leitete auch vor der Reinigung nicht nennenswert den Strom ($k =$ ca. 10^{-8}). Als wir jedoch später einen neuen Posten dieses Stoffes von derselben Marke erhielten und diesen wie früher beschrieben gereinigt hatten, so ergab sich die Leitfähigkeit des $C_6H_5NO_2$ zu $k =$ bis 10^{-5}. Andauernde Destillation dieses hochsiedenden Stoffs half nicht viel: es ergaben sich immer Fraktionen, die eine viel zu grosse Leitfähigkeit hatten. Es lag nahe, anzunehmen, dass diese Leitfähigkeit durch eine spurenweise Zersetzung des Nitrobenzols verursacht sein kann, und in der Tat, das Nitrobenzol verlor seine Leitfähigkeit sofort, wenn es einige Male mit trockenem Ag_2O geschüttelt und dann abfiltriert worden ist. Diese Massregel mag auch in ähnlichen Fällen von Nutzen sein[2]).

Die Trocknung des reinen, jedoch feuchten Nitrobenzols, ebenso wie die Trocknung der Halogene wurde in einem speziell dazu ganz aus Glas unter Vermeidung jedweder Hähne konstruierten Apparate durchgeführt.

Derselbe (Fig. 1) bestand aus zwei Destillierkolben, dem Leitfähig-

[1]) Journ. Phys. Chem. 3, 467 (1899).

[2]) Vgl. weiter unten: Bruner und Sahbill, Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 558 (1913).

keitsgefäss mit blanken Platinelektroden und dem Trocknungsraum für die Halogene. Die zeitweilige Trennung der beiden Räume ist durch

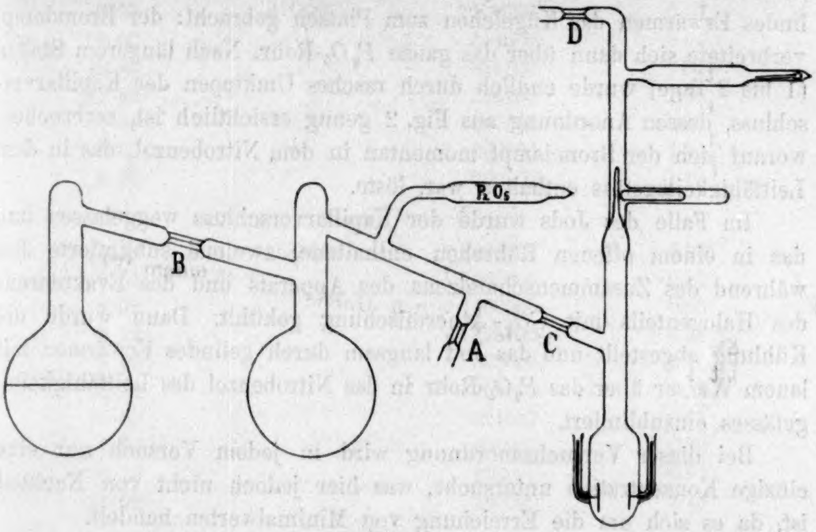


Fig. 1.

den zum Zerbrechen bestimmten Kapillarverschluss (Fig. 2) erreicht. Die Ausführung des Versuchs gestaltete sich nun folgendermassen. Nachdem in den ersten Kolben Phosphorpentoxyd und Nitrobenzol gebracht worden waren und der Kolben oben rund abgeschmolzen, wurde der ganze Nitrobenzolteil mit einer Ölpumpe bis auf etwa 1 mm ausgepumpt und in *A* abgeschmolzen. Nun wurde nach 2 bis 3 Stunden das Nitrobenzol auf einem siedenden Wasserbade aus dem ersten Kolben in den zweiten abdestilliert und der Phosphorpentoxydkolben in *B* abgetrennt. Das Nitrobenzol wurde dann weiter in das Leitfähigkeitsgefäss überdestilliert, und der zweite Kolben in *C* abgetrennt. Die zweite Destillation in vacuo hatte den Zweck, etwaige übergerissene

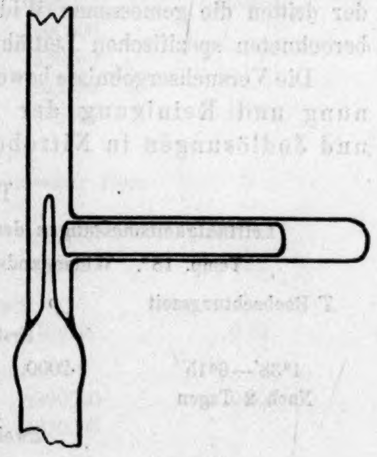


Fig. 2.

P_2O_5-Teilchen zurückzuhalten und in das Leitfähigkeitsgefäss nicht gelangen zu lassen. Die Trocknung der Halogene (Brom und Jod) geschah in der Weise, dass das Brom in kleinen zugeschmolzenen Kügelchen abge-

wogen worden und an das P_2O_5-Rohr angebracht war. Nachdem über *D* evakuiert und bei *D* abgeschmolzen worden war, wurde durch gelindes Erwärmen das Kügelchen zum Platzen gebracht: der Bromdampf verbreitete sich dann über das ganze P_2O_5-Rohr. Nach längerem Stehen (1 bis 2 Tage) wurde endlich durch rasches Umkippen der Kapillarverschluss, dessen Anordnung aus Fig. 2 genug ersichtlich ist, zerbrochen, worauf sich der Bromdampf momentan in dem Nitrobenzol, das in dem Leitfähigkeitsgefäss enthalten war, löste.

Im Falle des Jods wurde der Kapillarverschluss weggelassen und das in einem offenen Röhrchen enthaltene, zweimal sublimierte Jod während des Zusammenschmelzens des Apparats und des Evakuierens des Halogenteils mit CO_2-Äthermischung gekühlt. Dann wurde die Kühlung abgestellt und das Jod langsam durch gelindes Erwärmen mit lauem Wasser über das P_2O_5-Rohr in das Nitrobenzol des Leitfähigkeitsgefässes einsublimiert.

Bei dieser Versuchsanordnung wird in jedem Versuch nur eine einzige Konzentration untersucht, was hier jedoch nicht von Nachteil ist, da es sich um die Erreichung von Minimalwerten handelt.

Versuchsergebnisse mit Brom und Jod. In den untenstehenden Tabellen sind in der ersten Spalte die Versuchszeiten verzeichnet, in der zweiten die Konzentrationen *p* in Gramm pro 100 ccm Lösung, in der dritten die gemessenen Widerstände *W*, in der vierten die daraus berechneten spezifischen Leitfähigkeiten *k*.

Die Versuchsergebnisse beweisen, dass d u r c h w e i t g e h e n d e T r o c k n u n g u n d R e i n i g u n g d e r M a t e r i a l i e n n i c h t l e i t e n d e B r o m - u n d J o d l ö s u n g e n i n N i t r o b e n z o l h e r s t e l l b a r s i n d. Anwesenheit

Tabelle 1.

Leitfähigkeitsmessungen des Broms in trockenem Nitrobenzol.

Temp. 18°. Widerstandskapazität des Gefässes = 0·2853.

T Beobachtungszeit	*p*	*W*	$k.10^6$
		Erster Versuch.	
4°38′—6°15′	1·2000	unmessbar klein	0
Nach 2 Tagen		„ „	0
		Zweiter Versuch.	
11°35′	1·0643	3320000	0·085
11 50		3320000	0·085
12 15		2490000	0·114
12 30		2490000	0·114
2 10		1660000	0·172

T Beobachtungszeit	p	W	$k.10^6$
		Dritter Versuch.	
6°35′	1·1643	1100000	0·26
8 00		444500	0·64
10 45		284100	1·00
11 45		284100	1·00
1 35		267800	1·06
3 00		260300	1·10
5 30		260300	1·10
		Vierter Versuch.	
7 46	0·8557	9990000	0·028
7 51		1660000	0·17
8 01		1100000	0·26
8 12		899000	0·32
8 30		823000	0·35
8 48		759000	0·37
10 50		424000	0·67
1 37		406000	0·70
8 10		406000	0·70
11 00		390000	0·73

Tabelle 2.

Leitfähigkeitsmessungen des Jods in trockenem Nitrobenzol.

Temp. 18°. Widerstandskapazität des Gefässes = 0·2853.

T Beobachtungszeit	p	W	$k.10^6$
		Erster Versuch.	
5°05′	1·1871	899000	0·32
5 10		490000	
5 35		466200	
5 46		424800	
5 55		406700	0·70
		Zweiter Versuch.	
7 40	1·1943	unmessbar klein	0
8 10		„	„
10 00		899000	
11 40		899000	0·32
		Dritter Versuch.	
6 00	0·8030	406700	0·70
		Vierter Versuch.	
4 00	1·6571	4990000	0·057
5 30		4990000	

von Spuren Feuchtigkeit ist eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende (siehe weiter unten die Abhandlung von L. Bruner und J. Sahbill) Bedingung für das Auftreten einer ausgeprägten Leitfähigkeit.

Versuche mit Chlor. Versuche mit Chlor sind in der Weise ausgeführt worden, dass das entwickelte Chlor, nachdem es über Waschwaschflaschen von mitgerissenem *HCl* befreit worden ist und mehrere Kugelapparate mit H_2SO_4 passiert hatte, in einem *U*-Rohr (siehe Fig. 3)

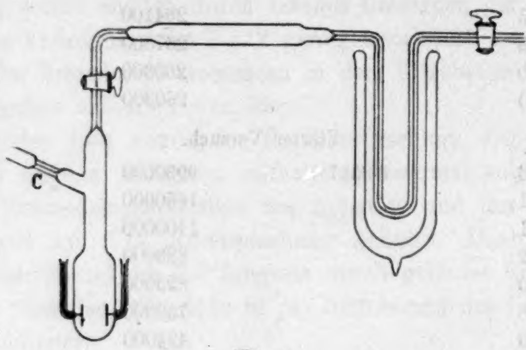


Fig. 3.

in CO_2-Äthermischung verflüssigt worden ist. Das Verfahren ist sonst das früher beschriebene geblieben. Nach Zerbrechen der Verschlusskapillare wurde das Chlor langsam über das P_2O_5-Rohr in das Nitrobenzol hineindestilliert. In mehrern Versuchen, in denen die Chlorkonzentration p von 0·1045 bis 0·3662 g variierte, ergaben sich immer nur nichtleitende Lösungen.

Versuche mit Jodtrichlorid. Von den Verbindungen der Halogene untereinander bietet von dem hier verfolgenden Standpunkte das Jodtrichlorid besonderes Interesse, denn die Zusammensetzung dieses Stoffes, ebenso wie viele seiner Eigenschaften, wie z. B. die Fähigkeit, mit den Chloriden der Alkalien und alkalischen Erden komplexe Doppelverbindungen zu geben, am ehesten hier eine Ionisation im Sinne der Betrachtungen Waldens erwarten liessen.

Wegen der sehr grossen Flüchtigkeit des JCl_3 ist die Versuchsausführung hier teilweise modifiziert worden; sie ist aus der Fig. 4 zu ersehen. Das über P_2O_5 zweimal in vacuo abdestillierte Nitrobenzol wurde in einer grössern Kugel aufgefangen; die Kugel ist durch Kapillarverschluss von dem Leitfähigkeitsgefäss getrennt. An das Leitfähigkeitsgefäss ist unten das P_2O_5-Rohr, unten kugelförmig zur Aufnahme von JCl_3 erweitert, angeschmolzen. Während der Evakuation des Leitfähigkeitsgefässes wurde das Kügelchen mit CO_2-Äthermischung gekühlt. Zur Bindung des eventuell gebildeten Chlorwasserstoffs ist das JCl_3 in dem Kügelchen mit *CaO* gemischt worden. Nachdem dieser Teil des Apparats evakuiert worden ist, wurde das JCl_3 (Kahlbaumsches Präparat, zwei-

mal sublimiert) vorsichtig durch Erwärmen mit lauem Wasser in das Leitfähigkeitsgefäss hineinsublimiert und der untere Teil bei B abgetrennt. Nun wurde der Kapillarverschluss zertrümmert und das Nitrobenzol portionsweise bis zu den Kalibriermarken in das Leitfähigkeitsgefäss eingefüllt. Die Messungen sind in möglichst schneller Reihenfolge ausgeführt, sie sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt (Tabelle 3). Die Konzentrationen η sind immer in allen Tabellen auf ein Äquivalent Halogen bezogen, was uns in Anbetracht dessen, dass, wie weither näher erörtert, kein Anzeichen einer polaren Spaltung der Halogene vorliegt, am zweckentsprechendsten für jeden Vergleich erschien; es wird somit η auf Br_1, J_1, $\frac{JBr}{2}$, $\frac{JCl}{2}$, $\frac{JCl_3}{4}$ bezogen.

Tabelle 3.

Leitfähigkeit des JCl_3 in trockenem Nitrobenzol.

Temperatur 18°.

p	$1000\,\eta$	W	$k \cdot 10^6$	$\varLambda$
Erster Versuch.				
Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}3104$.				
0·3698	0·0635	19070	16·3	0·26
0·1804	0·0309	44050	7·04	0·22
0·1329	0·0227	48140	6·44	0·28
0·1046	0·01796	48140	6·44	0·37
0·04711	0·00809	58970	5·26	0·65
Zweiter Versuch.				
Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}2853$.				
0·1906	0·0325	25090	11·4	0·31
0·1105	0·0188	30160	9·45	0·50
0·08137	0·0139	36730	7·76	0·55
0·06856	0·0117	39020	7·31	0·61
0·03583	0·0060	44650	6·38	0·10
Dritter Versuch.				
2·1067	0·3621	17100	16·68	0·46
1·2577	0·2149	20490	13·92	0·64
0·9487	0·1628	25970	10·98	0·67
0·7336	0·1257	30820	9·25	0·73
0·4837	0·0829	36300	7·86	0·94

Wie ersichtlich, ist auch unter den eingehaltenen sorgfältigen Kautelen das trockene JCl_3 in trockenem $C_6H_5NO_2$ ein Stromleiter. In keinem der Versuche zeigt sich die Tendenz, auf Null abzusinken, auch sind die Unterschiede in den einzelnen Versuchsreihen auf ein

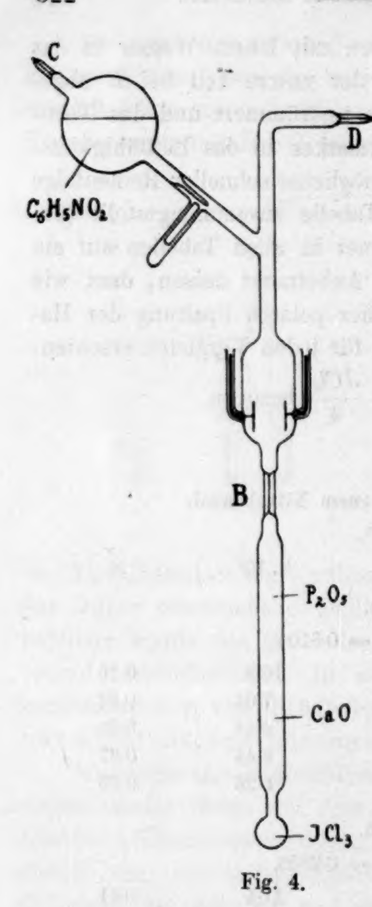


Fig. 4.

viel kleineres Mass beschränkt. Die Abhängigkeit der Λ-Werte von der Verdünnung φ zeigt das normale Verhalten der Elektrolyte.

Dass die Verbindungen der Halogene untereinander, nicht nur JCl_3, sondern auch JBr und JCl, viel besser leitende Lösungen in trockenem Nitrobenzol geben als die elementaren Halogene, die praktisch in unserer Anordnung bis zur Nichtleitung gebracht werden können, geht auch aus Versuchen hervor, die wir mit im Apparate selbst synthetisierten Verbindungen dargestellt haben. Derartige Versuche lassen sich am besten mit JBr ausführen; nur wird an dem Apparat (Fig. 1) an das Leitfähigkeitsgefäss nicht nur das Rohr mit der gewogenen Bromkugel, sondern ein ebenso gestaltetes zweites zur Aufnahme der eingewogenen äquivalenten Menge Jod angeschlossen. Es wird dann zunächst der Verschluss des Jods zerbrochen, Jod in das Nitrobenzol hineinsublimiert, die Leitfähigkeit gemessen, und dann das Brom nach Zertrümmerung des Verschlusses sofort zum Jod gebracht. Die Leitfähigkeit zeigte dann immer einen plötzlichen Anstieg der Bildung von JBr entsprechend, z. B.:

Erster Versuch.

$1000\,\eta$ (Jod)	k
0·104	$0{\cdot}3\,.\,10^{-6}$

Nach Hineinbringen der äquivalenten Menge Brom stieg sofort k auf $1{\cdot}6\,.\,10^{-6}$.

Zweiter Versuch.

$1000\,\eta$	k
0·132	$0{\cdot}06\,.\,10^{-6}$

stieg sofort nach äquivalenten Bromzusatz auf $k = 0{\cdot}58\,.\,10^{-6}$.

Wird das Leitfähigkeitsgefäss mit der Jodlösung auf 7—8° abgekühlt, so wird die Änderung beim Hineinkommen des Broms viel kleiner.

Versuche mit Bromwasserstoff. Die Leitfähigkeit von *HCl* in Nitrobenzol wurde bereits von E. Beckmann und Lockemann untersucht. Die Bestimmung der Leitfähigkeitswerte des analogen *HBr* konnte jedoch nicht nur als Kontrolle dienen, sondern bot sich auch deshalb an, weil von allen Reaktionsprodukten und Verunreinigungen, die möglicherweise die Leitfähigkeit der Halogene in nicht vollkommen trockenem Nitrobenzol vertauschen konnten, in erster Reihe die entsprechenden Halogenwasserstoffsäuren in Betracht zu ziehen sind.

Die Versuche sind mit zwei etwas verschieden konstruierten Apparaten ausgeführt worden: die veränderte Konstruktion ist durch die grosse Flüchtigkeit des in Nitrobenzol gelösten Bromwasserstoffs bedingt, dessen Probeentnahme und dessen Titerbestimmung ist daher mit grossen Schwierigkeiten verbunden.

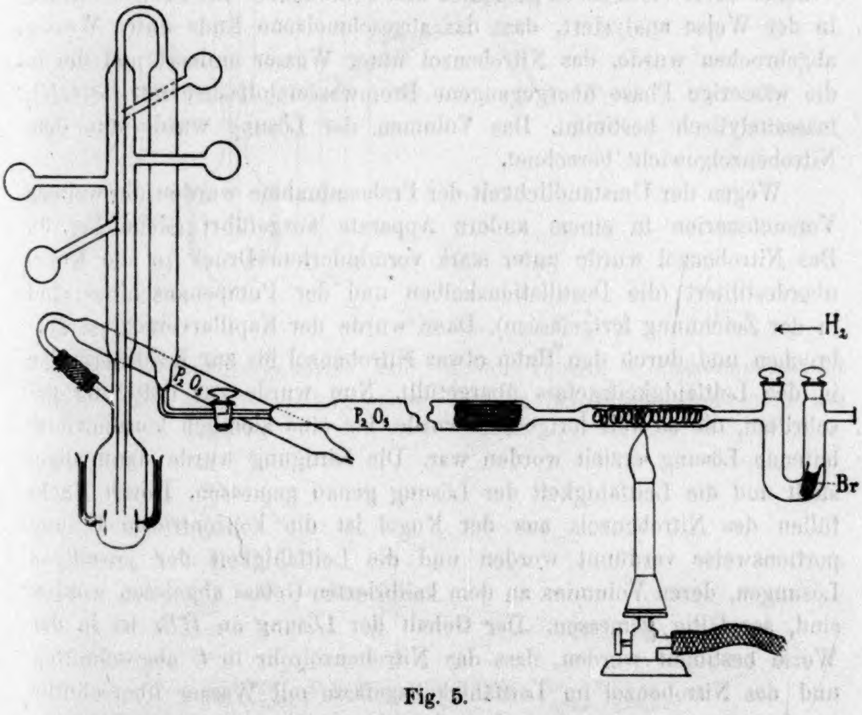


Fig. 5.

Der erste Apparat ist in der Fig. 5 gezeichnet; nur die zwei üblichen Destillationskolben für Nitrobenzol sind in der Zeichnung weggelassen worden. Nachdem das Nitrobenzol wie üblich in das Leitfähigkeitsgefäss unter vermindertem Druck überdestilliert worden ist, wurde durch den Hahn der Druck zuerst vorsichtig ausgeglichen, und dann

mit trockener Luft ein Überdruck erzielt. Dann wurde das Rohr *C* abgeschnitten, und während durch den Apparat ein Strom trockener Luft in der Pfeilrichtung passierte, wurde an das abgeschnittene Rohr schnellmöglichst ein langes Schutzrohr mit P_2O_5 mit Schlauchverbindung befestigt. Jetzt wurde zur Sättigung mit *HBr* vorgeschritten[1]). Nachdem merkliche Leitfähigkeit erzielt worden war, wurde der Hahn geschlossen und durch vorsichtiges Senken des Apparats ein Teil der Lösung in eine der angeschmolzenen kugelförmig erweiterten Röhrchen übergefüllt. Das Kugelrohr wurde dann abgeschmolzen und die so abgetrennte Probe zur Titerbestimmung der Lösung, deren Leitfähigkeit eben gemessen war, verwendet. Die Sättigung wurde nun weiter fortgesetzt und nach der Leitfähigkeitsmessung wieder eine Probe in das zweite Kugelröhrchen entnommen. Wie aus der Zeichnung ersichtlich, wurden in einer Versuchsreihe vier Proben gemessen und entnommen. Die Proben wurden in der Weise analysiert, dass das abgeschmolzene Ende unter Wasser abgebrochen wurde, das Nitrobenzol unter Wasser entleert und die in die wässerige Phase übergegangene Bromwasserstoffsäure mit $Ba(OH)_2$ massanalytisch bestimmt. Das Volumen der Lösung wurde aus dem Nitrobenzolgewicht berechnet.

Wegen der Umständlichkeit der Probeentnahme wurden die weitern Versuchsserien in einem andern Apparate ausgeführt (siehe Fig. 6). Das Nitrobenzol wurde unter stark vermindertem Druck in die Kugel überdestilliert (die Destillationskolben und der Pumpenanschluss sind in der Zeichnung fortgelassen). Dann wurde der Kapillarverschluss zerbrochen und durch den Hahn etwas Nitrobenzol bis zur Kalibriermarke in das Leitfähigkeitsgefäss übergefüllt. Nun wurde zur Sättigung geschritten, die so weit fortgesetzt wurde, bis eine ziemlich konzentrierte leitende Lösung erzielt worden war. Die Sättigung wurde dann abgestellt und die Leitfähigkeit der Lösung genau gemessen. Durch Nachfüllen des Nitrobenzols aus der Kugel ist die konzentrierte Lösung portionsweise verdünnt worden und die Leitfähigkeit der jeweiligen Lösungen, deren Volumina an dem kalibrierten Gefäss abgelesen worden sind, sorgfältig gemessen. Der Gehalt der Lösung an *HBr* ist in der Weise bestimmt worden, dass das Nitrobenzolrohr in *C* abgeschnitten und das Nitrobenzol im Leitfähigkeitsgefässe mit Wasser überschüttet worden ist, dann wurde sofort der Apparat auseinandergeschnitten.

---

[1]) Bromwasserstoff wurde aus Brom und Wasserstoff durch Platinkatalyse gewonnen. Durch passende Regelung der Bromtemperatur lässt sich der unverbundene Anteil des Broms sehr stark beschränken; er wurde noch in Waschflaschen mit Nitrobenzol und durch eine Silbergase zurückgehalten.

Durch diese schnelle Arbeitsweise ist versucht worden, der Absorption des gasförmigen HBr, mit dem der Apparat gefüllt sein musste, tunlichst vorzubeugen.

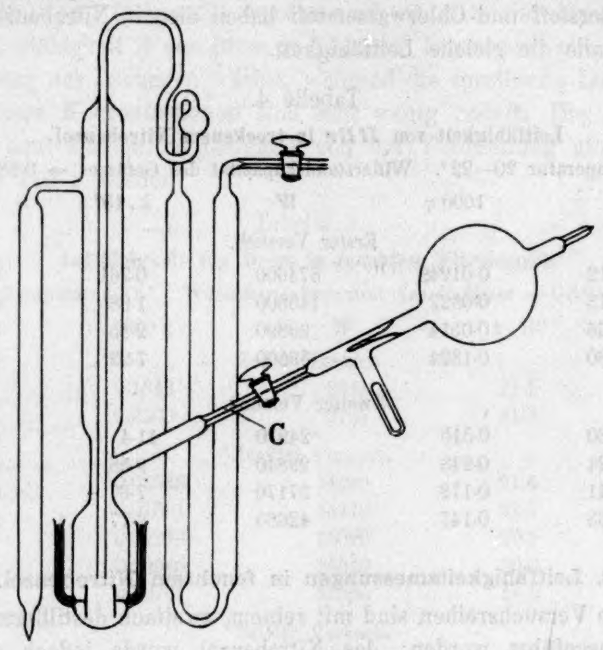


Fig. 6.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 4 zusammengestellt und in der Fig. 7 wiedergegeben. In der Zeichnung sind auch die

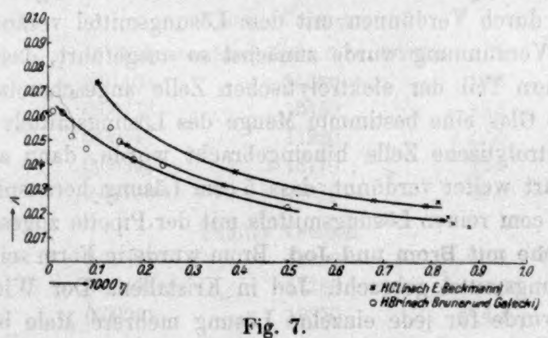


Fig. 7.

Versuchsergebnisse Beckmanns über die Leitfähigkeit von HCl[1]) eingetragen. Aus diesen Daten erhellt, dass die Leitfähigkeit der Halogen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 60, 385 (1907).

wasserstoffsäuren in sehr reinem und trockenem Nitrobenzol sehr gering ist; die von uns für HBr erhaltenen Zahlen passen recht gut an die, die E. Beckmann und G. Lockemann für HCl gefunden haben. Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff haben also in Nitrobenzol wie in Wasser nahe die gleiche Leitfähigkeit.

Tabelle 4.

Leitfähigkeit von HBr in trockenem Nitrobenzol.

Temperatur 20—22°. Widerstandskapazität des Gefässes = 0·2853.

p	$1000\,\eta$	W	$k\,.\,10^6$	Λ
		Erster Versuch.		
0·1012	0·01249	374600	0·761	0·06
0·2613	0·0322	143800	1·98	0·061
0·4166	0·0514	99890	2·85	0·055
1·0730	0·1324	39500	7·22	0·054
		Zweiter Versuch.		
4·1780	0·515	24970	11·4	0·022
2·0724	0·243	29840	9·58	0·039
1·4541	0·179	37170	7·67	0·043
1·1963	0·147	42680	6·77	0·047

2. Leitfähigkeitsmessungen in feuchtem Nitrobenzol.

Diese Versuchsreihen sind mit reinem, zweifach destilliertem Nitrobenzol ausgeführt worden; das Nitrobenzol wurde jedoch nach der Destillation nicht von der Feuchtigkeit der Atmosphäre weiter geschützt. Zu den Versuchen dienten offene Leitfähigkeitsgefässe. Die Konzentration der Lösungen ist entweder durch weiteres Zufügen des gelösten Stoffs oder durch Verdünnen mit dem Lösungsmittel verändert worden.

Diese Verdünnung wurde zunächst so ausgeführt, dass durch den an dem obern Teil der elektrolytischen Zelle angeschmolzenen Hahntrichter aus Glas eine bestimmte Menge des Lösungsmittels in die kalibrierte elektrolytische Zelle hineingebracht wurde, dann aber die Lösungen derart weiter verdünnt, dass 5 ccm Lösung herauspipettiert und statt ihrer 5 ccm reinen Lösungsmittels mit der Pipette zugesetzt wurden.

Versuche mit Brom und Jod. Brom wurde in Form seines Dampfes in das Lösungsmittel gebracht, Jod in Kristallen. Der Widerstand der Lösungen wurde für jede einzelne Lösung mehrere Male bestimmt, indem die entsprechenden Widerstände am Rheostat (1000 bis 10000 Ω) geändert wurden. Aus den so gewonnenen (5—6) Werten wurde ein Mittelwert berechnet. Jede Messungsreihe wurde möglichst rasch ausgeführt, um das freiwillige Wachsen der Leitfähigkeit mit der Zeit

möglichst einzuschränken. Die in der Tabelle 5 zusammengestellten Versuchsergebnisse zeigen, dass die Leitfähigkeit von Bromlösungen in feuchtem Nitrobenzol gewisse Regelmässigkeiten aufweist, welche schon von L. Bruner[1]) festgestellt worden sind, nämlich die, dass die äquivalente Leitfähigkeit Λ von Brom in feuchtem Nitrobenzol mit steigender Verdünnung der Lösungen wächst, während die spezifische Leitfähigkeit k bei höhern Konzentrationen sich sehr wenig ändert. Die Abhängigkeit der äquivalenten Leitfähigkeit von der Verdünnung gibt uns die Kurve in Fig. 8 wieder.

Tabelle 5.

Leitfähigkeit von Brom in feuchtem Nitrobenzol.

Temperatur 18°. Widerstandskapazität des Gefässes = 0·3104.

p	$1000\,\eta$	W	$k.10^6$	Λ
		Erster Versuch.		
1·0750	0·1343	9841	31·5	0·23
1·8400	0·2300	9763	31·8	0·14
		Zweiter Versuch.		
0·2916	0·03645	14390	21·6	0·60
0·1521	0·01901	14270	21·7	1·14
0·1019	0·01273	15320	20·3	1·59
0·0772	0·00965	15510	20·0	2·07
0·0614	0·00767	16950	18·9	2·46
		Dritter Versuch.		
1·6440	0·2055	7762	40·0	0·19
0·7000	0·08750	9084	34·2	0·39
0·4713	0·05885	10490	29·6	0·50
0·3574	0·04462	12520	24·8	0·55
		Vierter Versuch. Widerstandskapazität C = 0·2853.		
0·0887	0·01109	15580	18·3	1·65
0·0623	0·00778	15450	18·5	2·37
0·0437	0·00547	17320	16·0	2·93
0·0277	0·00347	18170	15·7	4·53
0·7788	0·09735	11880	24·0	0·25
		Fünfter Versuch.		
0·0661	0·00827	14880	19·2	2·32
0·0364	0·00455	17780	16·0	3·52
0·0232	0·00291	19850	14·4	4·96
		Sechster Versuch.		
0·0370	0.00463	17550	16·2	3·51
0·0321	0·00402	17860	16·0	3·98

[1]) Bull. Acad. de Cracovie 1907, 731.

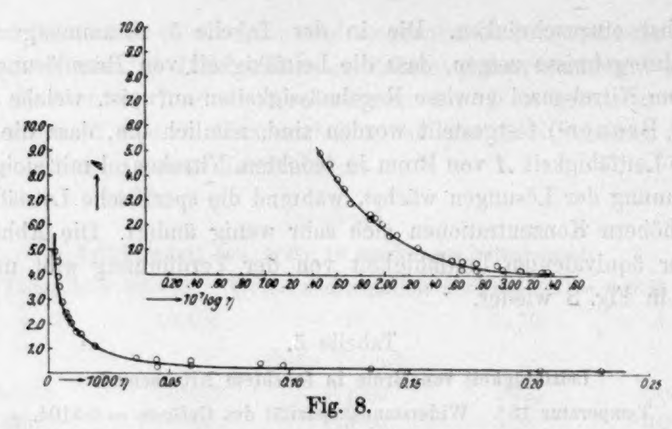


Fig. 8.

Beim Jod erwies sich die spezifische Leitfähigkeit k in feuchten Nitrobenzollösungen geringer als die des Broms, wie übrigens schon von L. Bruner[1]) gezeigt worden ist. Die Verhältnisse gibt uns Tabelle 6 an. Aus der zahlenmässigen Zusammenstellung der Versuchsergebnisse folgt, dass die äquivalente Leitfähigkeit Λ des Jods ganz analog dem Λ des Broms mit der Konzentration 1000η = ca. 0·1 beginnend bei steigender Verdünnung zunimmt.

Tabelle 6.

Leitfähigkeit des Jods in feuchtem Nitrobenzol.

Temperatur 18°. Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}2853$.

p	1000η	W	$k \cdot 10^6$	Λ
		Erster Versuch.		
1·249	0·09834	60420	4·72	0·048
0·6245	0·04917	87080	3·27	0·066
0·3122	0·02458	107640	2·65	0·11
0·1561	0·01229	139250	2·05	0·16
0·0780	0·006145	217270	1·31	0·21
0·0390	0·003072	312580	0·91	0·30
0·0195	0·001536	466190	0·61	0·40
0·00975	0·000768	704280	0·40	0·53
0·00487	0·000384	1101110	0·26	0·66
		Zweiter Versuch.		
5·1726	0·4073	14690	19·4	0·048
2·5863	0·2036	29370	9·71	0·048
1·2931	0·1018	59440	4·79	0·047
0·6465	0·0509	84340	3·38	0·066
0·3232	0·02545	104900	2·72	0·11
0·1616	0·01272	134900	2·11	0·17

[1]) Loc. cit.

p	1000η	W	$k.10^6$	Λ
0·0808	0·00636	207400	1·37	0·22
0·0404	0·00318	302500	0·94	0·26
0·0202	0·00159	466200	0·61	0·38
0·0101	0·000795	759000	0·37	0·47
0·00505	0·000397	1240000	0·23	0·58
0·00252	0·000198	1990000	0·14	0·72

Die Messungen sind in der Fig. 9 wiedergegeben.

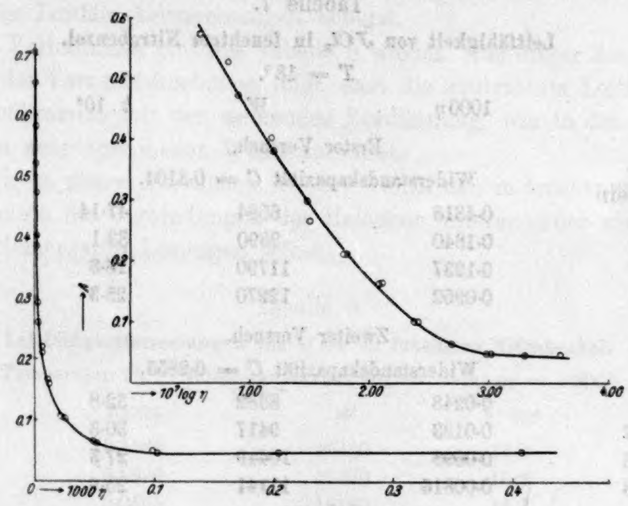


Fig. 9.

Versuche mit Chlor. Eine ganze Reihe von Versuchen überzeugte uns, dass reines Chlor auch ohne besondere Kautelen in feuchtem Nitrobenzol den Strom nicht leitet.

Fig. 10.

Versuche mit Jodtrichlorid. Das Verdünnen der zu messenden Lösungen wurde entweder durch Herauspipettieren oder durch Zufügung des reinen Lösungsmittels aus einem angeschmolzenen Scheidetrichter bewirkt. Auch hier wurde möglichst rasch gearbeitet.

Die Zusammenfassung der Versuchsergebnisse in Tabelle 7 zeigt deutlich, dass JCl_3 in feuchtem Nitrobenzol den Strom sehr gut leitet, und dass die äquivalente Leitfähigkeit Λ mit steigender Verdünnung zunimmt. Die Kurve (Fig. 10), welche die Abhängigkeit von Λ von der Verdünnung ausdrückt, zeigt einen mit dem der für Jod und Brom in feuchtem Nitrobenzol festgestellten Kurven analogen Verlauf.

Tabelle 7.

Leitfähigkeit von JCl_3 in feuchtem Nitrobenzol.

$T = 18°$.

p	1000η	W	$k.10^6$	Λ
		Erster Versuch.		
		Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}3104$.		
2·514	0·4318	6584	47·14	0·11
1·0703	0·1840	9390	33·1	0·19
0·7207	0·1237	11790	26·3	0·21
0·5543	0·0952	12270	25·3	0·26
		Zweiter Versuch.		
		Widerstandskapazität $C = 0{\cdot}2853$.		
0·1456	0·0248	8382	32·8	1·35
0·07907	0·0133	9417	30·3	2·25
0·05706	0·0098	10449	27·3	2·92
0·04708	0·00816	11141	25·6	3·00
		Dritter Versuch.		
0·3892	0·0668	6584	43·3	0·64
0·2668	0·0457	7731	36·9	0·82
0·1730	0·0296	8051	35·4	1·20
0·0865	0·0148	9920	28·8	1·95
0·04325	0·00740	13530	21·1	2·85
0·02167	0·00369	20770	13·7	3·82
0·01083	0·00184	30320	9·41	5·4
0·00541	0·00092	50240	5·67	6·45
0·00270	0·00045	82590	3·45	7·95
0·00135	0·00023	151300	1·88	8·25
		Vierter Versuch.		
0·7754	0·1332	4430	64·4	0·48
0·3797	0·0652	6722	42·4	0·65
0·1818	0·0292	8797	32·4	1·12
0·08617	0·0149	11460	24·9	1·65
0·03945	0·00669	15060	18·9	2·85
0·01777	0·00275	20120	14·2	5·10
0·008181	0·00138	35660	8·00	5·77
0·003488	0·00057	67520	4·22	7·50

Versuche mit Jodbromid. Wir haben *JBr* synthetisch aus *Br* und *J* erhalten, und zwar: in einem bestimmten Volumen von reinem Nitrobenzol wurde Brom in einem dünnwandigen Glaskügelchen und Jod in Kristallen im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 abgewogen und aufgelöst. Die Konzentration der Lösung wurde dann durch Titration mit $Na_2S_2O_3$-Lösung abermals bestimmt.

Obige Lösung bei allmählicher Variation der Konzentration wurde für unsere Leitfähigkeitsmessungen benutzt.

Die Verhältnisse gibt uns Tabelle 8 wieder. Aus dieser Zusammenstellung der Versuchsergebnisse folgt, dass die äquivalente Leitfähigkeit Λ des Jodbromids mit der steigenden Verdünnung, wie in den übrigen Fällen, in ausgesprochener Weise zunimmt.

Auch in diesen Versuchen, ebenso wie in den in trockenem Nitrobenzol, leiten die Verbindungen der Halogene untereinander viel besser als die elementaren Lösungen selbst.

Tabelle 8.

Leitfähigkeitsmessungen von *JBr* in feuchtem Nitrobenzol.

Temperatur 18°. Widerstandskapazität des Gefässes = 0·2853.

p	1000η	W	$k.10^6$	Λ
2·04	0·1980	16450	17·3	0·087
1·02	0·0990	17470	16·3	0·16
0·512	0·0495	18160	15·7	0·31
0·256	0·0247	23000	12·4	0·50
0·128	0·0123	28310	10·0	0·89
0·064	0·00615	39500	7·2	1·17
0·032	0·00307	53630	5·3	1·73
0·016	0·00153	65180	4·3	2·81
0·0080	0·000765	69660	4·0	5·26
0·0040	0·000382	110400	2·5	6·57
0·0020	0·000191	186000	1·5	7·89
0·0010	0·000095	312500	0·91	10·11
0·0005	0·000047	545000	0·52	13·00

II. Elektrolysen.

Aus den oben angestellten Leitfähigkeitsmessungen hat sich ergeben, dass JCl_3 und wohl auch *JBr* in peinlichst getrocknetem Nitrobenzol leitende Lösungen geben, dagegen Brom- und Jodlösungen nichtleitend dargestellt werden können. Dass die Leitfähigkeit feuchter Lösungen der Bildung von Halogenwasserstoffsäuren zuzuschreiben wäre, erscheint wenig wahrscheinlich, in Anbetracht, dass 1. die Chlorlösungen, die leichter *HCl* bilden sollten, überhaupt auch in feuchtem

Zustande nicht leiten, 2. dass die Leitfähigkeit momentan sofort nach dem Bromzusatz einsetzt.

Um genauere Auskunft über die eventuellen Stromträger in diesen Lösungen zu erhalten, haben wir das Verhalten dieser Lösungen im Potentialgefälle, sowie die Elektrolysenprodukte näher untersucht.

Bei den elektrolytischen Versuchen ist als Elektrodenmaterial Silber verwendet. Die rechteckigen Silberelektroden, mit Silberdrähten zusammengeschweisst, sind vor ihrer Verwendung längere Zeit mit nitrobenzolischen Halogenlösungen behandelt worden, wonach sie ihren Glanz verlieren, indem sich die Oberfläche mit einer dünnen Haut von Halogensilber bekleidet. Solche „präparierte" Silberbleche werden weiter von den Halogenlösungen nicht angegriffen und zeigen nachher keine Gewichtsvermehrung[1]). Die Elektrolysen sind in dem nebenabgebildeten Apparat (Fig. 11) ausgeführt. Der Apparat konnte, wie aus der Zeichnung ersichtlich, nicht nur für Elektrolysen in feuchten Lösungen, sondern auch für Elektrolysen unter sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit Anwendung finden. Bei solchen Versuchen wurde der Glasschliff mit Quecksilber gedichtet, das Nitrobenzol — wie bei den Leitfähigkeitsmessungen angegeben getrocknet — durch das Seitenrohr hineindestilliert; die Halogenverbindung (JCl_3) wurde nach der Trocknung durch das untere Rohr (nicht gezeichnet) hineinsublimiert.

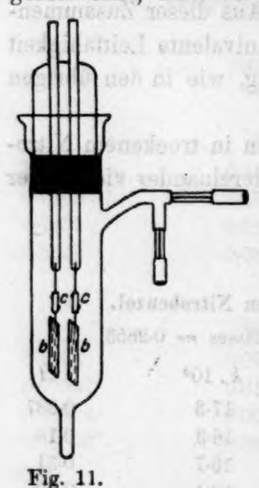


Fig. 11.

Stromstärken wurden bis 30 Milliamp. durchgelassen. Die durchgeschickten Coulombs sind mit dem Titrationssilbercoulombmeter gemessen. Nach beendeter Elektrolyse wurde der Strom unterbrochen und durch Titration die Veränderung der Konzentration der Lösung festgestellt. Die Silberelektroden, an denen das Silberhalogenid gut haftend sich bildete, wurden vorsichtig mehrmals mit Alkohol ausgespült und ausgewaschen, bei 120° im Wägegläschen bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und gewogen. Zur Elektrolyse kamen immer ca. 50 ccm Lösung.

Elektrolysen von Brom- und Jodlösungen. Da die trockenen Lösungen dieser Stoffe nicht leiten, so sind die feuchten Lösungen in reinem Nitrobenzol elektrolysiert worden. Als allgemeines Ergebnis hat sich folgendes ergeben. Die Halogene werden anodisch abgeschieden, indem sie mit der Silberanode pulveriges, aber ziemlich fest haftendes,

[1]) Siehe hierzu L. Bruner und E. Bekier, Z. f. Elektroch. 18, 371 (1912).

blassgelbes *AgBr* eventuell hellgelbes *AgJ* bilden. Die Ausbeute entspricht recht genau einem Äquivalent Brom und Jod pro 1 *F*. An der Kathode wird nichts abgeschieden; die Kathoden zeigen öfters deutliche Spuren von Reduktion der vorgebildeten matten Schicht, und zwar geringfügige Gewichtsverminderung und Rückbildung metallisch glänzender Stellen. An der Kathode werden öfters kleine Gasbläschen entwickelt. Durch fortgesetzte Elektrolyse, wobei ständig die Stromstärke sinkt, lässt sich das ganze Halogen auf der Anode niederschlagen, und unverändertes Nitrobenzol, nichtleitend, bleibt zurück.

Belegelektrolysen:

Bromlösung.

E = 440 Volt. i = 29·0 bis 12·7 Milliamp. T = 1 St. 35 Min.

Coulombmeter: 92486 Millicoulomb. ≙ 0·0766 g *Br*.

Titer der Lösung:

vor der Elektrolyse:	1 g ≙ 4·427 ccm $Na_2S_2O_3$
nach der Elektrolyse:	1 g ≙ 2·442 ccm $Na_2S_2O_3$
Differenz:	— 1·985 ccm $Na_2S_2O_3$
Totalabnahme:	79·40 ccm $Na_2S_2O_3$ ≙ 0·0799 g *Br*.

Anode	Kathode
mit einer Schicht von pulverartigem, ziemlich locker aufhaftendem *AgBr* bedeckt + 0·0802 g *Br*.	von rein metallischem Aussehen, mit einigen Spuren der Reduktion — 0·0036 g.

Jodlösung.

E = 110 Volt. i = 11·5 bis 8·2 Milliamp. T = 40 Min.

Coulombmeter 17160 Millicoul. = 0·0226 g Jod.

Anode + 0·0255 g Jod. Kathode — 0·0004.

Die etwa 2—3 mg überschüssigen Gewichtsvermehrungen an der Anode sind wohl einer schwer zu beseitigenden Okklusion von Nitrobenzol zuzuschreiben.

Elektrolyse von Jodbromid und Jodchlorid. Die Elektrolysen wurden angestellt ohne Ausschluss von Feuchtigkeit mit Lösungen, die aus abgewogenen Brom- und Jodmengen synthetisiert wurden. Auch hier wird kathodisch nichts abgeschieden; die Kathoden zeigen wie im vorigen Fall nur ganz geringfügige Gewichtsveränderungen. Anodisch wird Halogen abgeschieden, und zwar solange die Elektrolyse die Zusammensetzung der Lösung wenig ändert, nur reines Brom in Gestalt von *AgBr*, indem 1 Äquivalent Brom auf 1 *F* kommt. Dadurch wird freies Jod in der Lösung angehäuft, das schliesslich auch an der Elektrolyse teilnimmt, wodurch auch *AgJ* gebildet wird. Durch andauernde Elektrolyse werden die beiden Halogene schliesslich an der Anode als *AgBr* und *AgJ* definitiv abgeschieden.

Belegelektrolysen:

1. E = 60 Volt. i = 60 bis 40 Milliamp. f (Anode) = 12·2 qcm. T = 25 Min.
Coulombs = 73500 Millicoul. = 0·0610 g *Br*.
Lösung: 3·1 g *JBr* in 40 ccm.
Anode + 0·0576 g *Br*. Kathode + 0·0004 g.

2. E = 10 Volt. i = 5 Milliamp. f = 12·2 qcm. T = 3 Stunden.
Coulombs = 51000 Millicoul. = 0·0412 g *Br*. Frühere Lösung.
Anode + 0·0462 g. Kathode + 0·0008.

3. Lösung: 0·351 g *JBr* in 50 ccm. Stromstärke von 22·0 Milliamp. bis auf Stromlosigkeit sinkend. T = insgesamt 70 Stunden.
Anode zweimal gewechselt:
Erste Anode nach 147000 Millicoul. = 0·122 g *Br* = 0·195 g Jod.
+ 0·1420 g Halogen. Kathode — 0·009.
Zweite Anode (bis zur Stromlosigkeit).
+ 0·1920 g Halogen. Kathode — 0·008.
Totaler anodischer Niederschlag: 0·1420 + 0·1920 = 0·3340 g *JBr*.

Ebenso wie Jodbromid verhält sich bei der Elektrolyse auch das Jodchlorid. Auch hier wird zuerst Chlor ausgeschieden, dann später folgt das Jod, indem in beiden Stadien 1 Äquivalent pro 1 F abgeschieden wird. Die Lösung lässt sich endlich von den Halogenen gänzlich befreien.

Belegelektrolysen: Lösung: 0·1298 g *JCl* (synthetisch) in 60 ccm.

T	i Millamp.	Coulombs		Anode	Kathode
2 Std. 20 Min.	17·0 bis 5·0	÷ 55178 Millicoul.	÷ 0·02025 g *Cl*	+ 0·0233 g *Cl*	— 0·0056 g
3 Stunden	5·0 bis 3·0	÷ 53694 Millicoul.	÷ 0·07030 g *J*	+ 0·0723 g *J*	— 0·0021 g
24 Stunden	0·30 bis 0			+ 0·0280 g *J*	
				+ 0·1236 g *JCl*	

Elektrolyse von JCl_3. Da das JCl_3 auch bei peinlichem Ausschluss von Feuchtigkeit leitende Lösungen gibt, so sind die Elektrolysen mit diesem Stoff in getrocknetem wie in feuchtem Nitrobenzol ausgeführt worden. Da bei diesem Stoff am ehesten ein polarer Gegensatz beider Bestandteile vermutet werden konnte, so haben in diesem Falle die Ergebnisse der Elektrolyse besonderes Interesse. Aus zahlreichen angestellten Versuchen hat sich aber ergeben, dass der Verlauf der Elektrolyse sich den Elektrolysen von *JBr*, *JCl* vollkommen anschliesst und keinerlei Unterschiede in trockenen und in feuchten Lösungen zeigt. An der Kathode treten ganz geringfügige unregelmässige Gewichtsveränderungen auf; an der Anode wird zuerst *Cl* ausgeschieden, und zwar 1 *Cl* pro 1 F. Durch andauernde Elektrolyse kann die Lösung von dem gelösten JCl_3 befreit werden, indem natürlich die Elektrolyse schliess-

lich auf die Elektrolyse von JCl und J_2, wie früher erörtert, hinausläuft. Wurde die Elektrolyse mit Platinelektroden längere Zeit (2—3 Stunden) ausgeführt, so konnte man titrimetrisch eine Abnahme des Gehalts von JCl_3 konstatieren, die etwa $^1/_4$ des durchgeschickten Stroms entsprach. Zugleich bräunte sich die Lösung stark. An der Kathode in feuchten Lösungen wurde ziemlich reichliche Gasentwicklung — die in Anbetracht der an präparierten Silberkathoden beobachteten Reduktionszeichen wohl aus Wasserstoff bestehen konnte — wahrgenommen. In trockener Lösung dagegen zeigte sich keine Gasentwicklung. Die Lösung zeigte nach Elektrolyse keine messbare Acidität.

Belegelektrolysen:

I. Elektrolysen von JCl_3 in trockenem Nitrobenzol mit Silberelektroden.

Die in trockenem Nitrobenzol vorgenommene Elektrolyse von JCl_3 wurde in demselben mit entsprechenden Zusätzen ausgestatteten und vorerst evakuierten Elektrolysenapparate vorgenommen. Es wurde, wie schon erwähnt, am untern Teil des Apparats eine zur Sublimation von JCl_3 über P_2O_5 dienende Röhre angeschmolzen, an der einen Seite derselben wiederum die zur Destillation von Nitrobenzol in vacuo dienenden Kolben, die von dem Elektrolysenapparat durch den bereits beschriebenen Kapillarverschluss getrennt waren.

Der Versuch ging folgendermassen von statten: Das JCl_3 wurde in vacuo in den Elektrolysenapparat einsublimiert, die untere P_2O_5-Röhre abgeschmolzen, dann nach Zertrümmerung des in der seitlichen Röhre sich befindenden Kapillarverschlusses das vorerst in den Kolben in vacuo hineindestillierte Lösungsmittel eingeführt. Die Destillation des Nitrobenzols wurde über P_2O_5, wie bei den Leitfähigkeitsbestimmungen angegeben, ausgeführt.

1. $E = 220$ Volt. $i = 8{\cdot}5$ bis $17{\cdot}0$ Milliamp. $T = 1$ Std. 30 Min.

Coulombmeter: 61677 Millicoul. ≑ 0·0224 g Cl.

Gehalt der Lösung nach der Elektrolyse durch Titration bestimmt: 0·128 g JCl_3.

Die Lösung bekam ein braunes Aussehen. Nachdem der Apparat geöffnet worden ist, trübte sich dieselbe etwas.

Anode	Kathode
bedeckt mit einer Schicht von $AgCl$ + 0·0268 g Cl.	sieht zuerst reduziert aus, im Laufe des Versuchs wird sie schwarz — 0·0006 g.

2. $E = 220$ Volt. $i = 24$ Milliamp. $T = 1$ Std. 10 Min.

Coulombmeter: 92900 Millicoul. ≑ 0·0341 g Cl_2.

Gehalt der Lösung nach der Elektrolyse: 0·542 g JCl_3.

Anode	Kathode
mit $AgCl$-Niederschlag bedeckt + 0·0319 g Cl.	hatte rein metallisches Aussehen + 0·0007 g.

II. **Elektrolysen von JCl_3 in ungetrocknetem Nitrobenzol. Silberelektroden.**

1. $E = 70$ Volt. $i = 23\cdot0$ bis $19\cdot0$ Milliamp. $T = 40$ Min.

Coulombmeter: 45890 Millicoul. ÷ 0·0169 g Cl.

Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse: 0·0681 JCl_3,
nach der Elektrolyse: 0·0518
Abnahme: ÷ 0·0163 g Cl.

Anode	Kathode
mit $AgCl$-Niederschlag bedeckt + 0·0192 g Cl.	von rein metallischem Aussehen, mit einigen Spuren der Reduktion — 0·0032 g.

2. $E = 70$ Volt. $i = 24$ bis 21 Milliamp. $T = 1$ Stunde.

Coulombmeter: 68267 Millicoul = 0·0251 g Cl.

Gehalt der Lösung vor der Elektrolyse: 0·212 g JCl_3.

Anode + 0·0265 g Cl. Kathode — 0·0006 g.

3. s. unten.

III. Die Beweglichkeit der Halogene und ihrer Verbindungen JCl, JBr, JCl_3 im elektrischen Potentialgefälle (Überführungsversuche).

Durch die oben mitgeteilten Ergebnisse der Elektrolysen ist bereits die Annahme, die Leitfähigkeit der Halogene und ihrer Verbindungen miteinander beruhe auf einer polaren Spaltung analog der gewöhnlichen elektrolytischen Dissociation der Salze, sehr unwahrscheinlich herausgestellt worden. Zur weitern Klärung des elektrolytischen Verhaltens dieser Stoffe haben wir ihre Wanderung im elektrischen Strome näher untersucht.

3. Elektrolyse bis zum völligen Verbrauch

Titer der Lösung		Es wurde auselektrolysiert	T
vor der Elektrolyse	nach der Elektrolyse		
1 g = 3·01 ccm $Na_2S_2O_3$ Gehalt der ganzen Lösung = 0·0762 g JCl_3	1·27	1·74 . 42·02 = 73·10 ccm $Na_2S_2O_3$ ÷ 0·02658 g Cl	3 Std. 30 Min.
			2 Stunden
			5 Std. 40 Min.
			16 Stunden
			7 Stunden
			14 Stunden

Die Wanderung der Halogene in leitenden Lösungen während des Stromdurchganges lässt sich durch folgende einfache Versuchsanordnung schön demonstrieren. Ein Röhrchen von etwa 7—8 mm Weite wird unten angeschmolzen und mit einer flachen runden Platinelektrode, die zugleich den Boden bildet, versehen. Ein zweites Platinscheibchen wird als zweite Elektrode mit Platindraht in ein schmales Glasröhrchen angeschmolzen und kann in das weitere Röhrchen eingesetzt werden. Das Röhrchen wird mit nitrobenzolischer Brom- (oder Jod- oder Bromjod-) Lösung in der Höhe von etwa 2—3 cm beschickt und die zweite Elektrode so eingesenkt, dass sie eben in der Lösung eingetaucht bleibt. Wird durch die Lösung ein Strom von einigen Milliamp. durchgeschickt, und zwar so, dass die untere Elektrode Anode ist, so sieht man, wie sich das Halogen von der Kathode entfernt; ihre Umgebung wird immer heller und nach etwa einer Viertelstunde hat sich eine helle, bromfreie Schicht reinen Nitrobenzols gebildet, die etwa 0·5 cm breit ist; zugleich sinkt die Stromstärke auf einen verschwindenden, am Milliampèremeter nicht zu beobachtenden Betrag. Wird der Strom in umgekehrter Richtung von oben nach unten durchgeschickt, so wird die schwere Bromlösung oben gesammelt, wonach sie niedersinkt, so dass deshalb keine Sonderung der Schichten und keine Stromunterbrechung zum Vorschein kommt.

In Anbetracht der in diesem Versuch hervortretenden Tatsache war es angezeigt, diese Verhältnisse quantitativ zu untersuchen, um zuerst festzustellen, wieviel der Halogene pro Stromeinheit übergeführt wird. Die anzustellenden Messungen sind demnach analog den Überführungs-

des gelösten Jodtrichlorids.

i Milliamp.	Coulombs	Anode	Kathode
22·0—1·0	÷ 61530 Millicoulb. ÷ 0·0226 g *Cl*	+ 0·0270 g *Cl* + *J*	Spuren von Reduktion — 0·0016 g
15·0—2·0	÷ 18369 Millicoulb. ÷ 0·0067 g *Cl*	+ 0·0104 g *Cl* + *J* gelber Niederschlag	
2·0—0·2	÷ 13210 Millicoulb. ÷ 0·0173 g *J*	+ 0·0183 g hauptsächlich *J*	
1·0—0·1		+ 0·0099 g *J*	
0·2		+ 0·0012 g *J*	
verschwindend klein		+ 0·0006 g *J*	
		+ 0·0674 g *J* + *Cl*	

messungen, die an gewöhnlichen Elektrolyten ausgeführt werden müssen.

Da für Messungen dieser Art unsere Lösungen recht schlecht leiten, so musste dem Überführungsapparat eine Form gegeben werden, in der die drei Räume: Anoden-, Kathoden- und mittlerer Raum möglichst nahe aneinander gebracht werden, und der Querschnitt des Apparates nicht allzu eng ist. Die zuletzt getroffene Anordnung ist in der Zeichnung

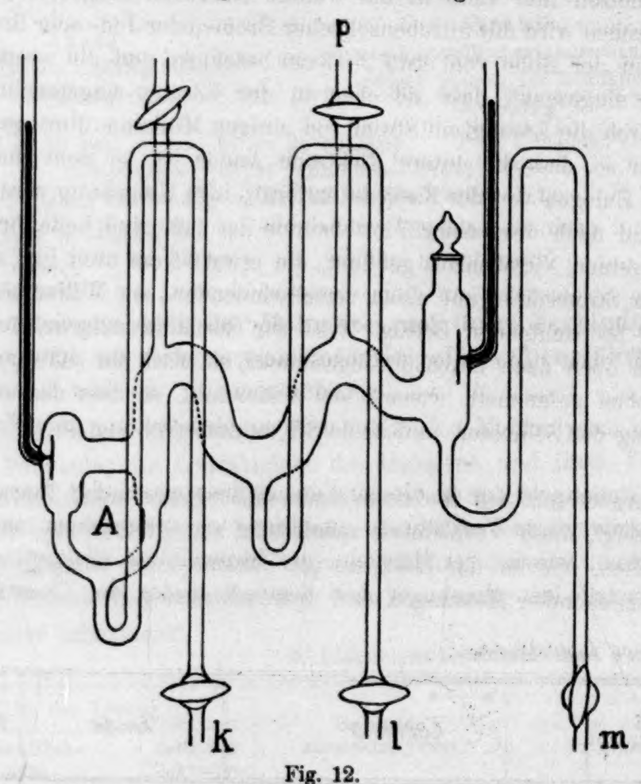


Fig. 12.

(Fig. 12) abgebildet. Die Länge des vierfach gebogenen Apparates betrug 32 cm; Durchmesser der Röhre 15 mm. Der unterste verzweigte Schenkel *A* ist für die Anode bestimmt, wo sich die spezifisch schwerere Bromlösung sammelt. Die Elektroden waren blanke, schwach gewölbte ovale Platinbleche von ca. 2 qcm Oberfläche. Durch die mit angeschliffenem Glasstöpsel versehene Öffnung wird der Apparat mit der zu untersuchenden, frisch dargestellten Lösung gefüllt. Durch Umschwenken des Apparates und Öffnen der obern Glashähne lässt sich die Füllung ganz voll bewerkstelligen; die Lösung wird auch in die

drei Heberröhren bis ganz nahe an die Glashähne k, l, m eingesaugt. Der so gefüllte Apparat wurde in einen Stromkreis mit $E = 440$ Volt (städtische elektr. Leitung), einem Milliampèremeter, ein Silbercoulombmeter und zwei Sicherheitsglühlampen eingeschaltet. Die Versuche sind am ruhigen Orte bei Zimmertemperatur ausgeführt.

Nach beendetem Versuch wurde der Hahn p geöffnet und zuerst der Kathodenteil in ein genau tariertes, mit konzentrierter KJ-Lösung gefülltes Wägegläschen entleert; dann wurden der Reihe nach der mittlere und der Anodenteil in Wägegläschen übergeführt. Nötigenfalls konnte der mittlere Teil noch in zwei Unterteile geteilt werden. Der Gehalt eines jeden Teiles wurde nach Abwägen der Proben durch Titration mit $Na_2S_2O_3$ genau festgestellt und mit dem Anfangstiter der verwendeten Lösung verglichen.

Mit dem oben beschriebenen Apparat können nicht Versuche in trockenem Nitrobenzol ausgeführt werden. Zu diesen Versuchen, die mit JCl_3 angestellt wurden, wurde ein anderer Apparat verwendet, der das Hineindestillieren des getrockneten Nitrobenzols ermöglichte. Seine Beschreibung mag unterbleiben, weil der Widerstand der Säule dieser trockenen Lösung trotz der Knappheit des Apparates doch so gross war, dass mit der verfügbaren Spannung von 440 Volt der Strom weniger als 0·1 Milliampère betrug, und die Überführungsmessung daran scheitern musste.

Versuche mit Chlor. Da die Chlorlösungen den Strom nicht leiten, so können die Versuche mit Chlor entscheiden, ob die Wanderung der Halogene im elektrischen Felde mit der Stromüberführung ursächlich verknüpft ist oder auch ohne nennenswerten Elektrizitätstransport gleich der Kataphorese von Kolloiden erfolgen kann. Der Versuch ergab, dass Chlor sich in elektrischem Felde nicht bewegt.

Titer der Lösung: 1 g = 0·001364 g Cl.
$E = 440$ Volt. $i = 0$ Milliamp. $T = 3$ St. 25 Min.

Anodischer Teil	Kathodischer Teil
22·62 g verbr. 34·53 ccm $Na_2S_2O_3$	24·81 g verbr. 38·28 cm $Na_2S_2O_3$
1 g = 1·526 ccm	1 g = 1·543 ccm

Versuche mit Brom. Wir lassen zuerst die Versuchsergebnisse folgen; wollen jedoch bereits hier bemerken, dass diese Überführungsmessungen in Anbetracht der kleinen Elektrizitätsmenge, die durchgeschickt werden kann, erhebliche Forderungen an die Genauigkeit der Analysen stellen.

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 0·4055 ccm $Na_2S_2O_3$ = 2·44 mg *Br*.
E = 440 Volt. *i* = 1·5—0·4 Milliamp. *T* = 5 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 12750 Millicoul. = 10·56 mg *Br*.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodische Seite	Mittlerer Raum Kathodische Seite	Kathodischer Raum
18·48 g verbr. 9·75 ccm	7·43 g verbr. 3·61 ccm	17·21 g verbr. 6·94 ccm	24·16 g verbr. 6·27 ccm
+ 2·26 ccm	+ 0·60 ccm	— 0·03 ccm	— 3·52 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 2·86 ccm — 3·52 ccm = — 0·66 ccm.
An die Anode zugeführte Brommenge: 2·86 ccm = 17·20 mg *Br*.

Zuführungskoeffizient: $\frac{17\cdot20}{10\cdot56}$ = 1·67 Äquiv. pro 1 *F*.

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 0·846 ccm $Na_2S_2O_3$ = 4·82 mg *Br*.
E = 440 Volt. *i* = 0·80 — 0·60 Milliamp. *T* = 6 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 11180 Millicoul. = 9·21 mg *Br*.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodische Seite	Mittlerer Raum Kathodische Seite	Kathodischer Raum
18·64 g verbr. 18·08 ccm	7·64 g verbr. 6·70 ccm	17·49 g verbr. 14·77 ccm	24·96 g verbr. 17·17 ccm
+ 2·31 ccm	+ 0·24 ccm	— 0·02 ccm	— 3·95 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 2·55 — 3·97 = — 1·42 ccm.
An die Anode zugeführte Brommenge: 2·55 ccm = 14·53 mg Brom.

Zuführungskoeffizient: $\frac{14\cdot53}{9\cdot21}$ = 1·58 Äquiv. pro 1 *F*.

Versuch 3.

Titer der Lösung: 1 g = 0·550 ccm = 3·13 mg Brom.
E = 440 Volt. *i* = 1·1 — 0·80 Milliamp. *T* = 5½ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 14780 Millicoul. = 12·23 mg Brom.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodische Seite	Mittlerer Raum Kathodische Seite	Kathodischer Raum
18·29 g verbr. 12·69 ccm	8·38 g verbr. 5·06 ccm	16·86 g verbr. 9·41 ccm	22·83 g verbr. 7·96 ccm
+ 2·63 ccm	+ 0·45 ccm	+ 0·14 ccm	— 4·59 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 3·22 ccm — 4·59 ccm = — 1·37 ccm.
An die Anode zugeführte Brommenge: 3·22 ccm = 18·35 mg Brom.

Zuführungskoeffizient: $\frac{18\cdot36}{13\cdot23}$ = 1·50 Äquiv. pro 1 *F*.

Es ist auffallend, dass in allen Versuchen nach der Elektrolyse ein deutlicher Bromverlust zu verzeichnen ist. Als wahrscheinlichste Ursache dieses Verhaltens ist eine kathodische Reduktion des Broms anzusehen, die eine verschiedene Grösse annehmen kann. In der Tat, Versuche, die über die Überführung des Broms bei Gegenwart von *HBr*, also mit sichtbarer Wasserstoffentwicklung an der Kathode angestellt

wurden, ergaben auch einen erheblich grössern Bromverlust, der bei grösserer Bromkonzentration gleich der durchgeschickten Elektrizitätsmenge wurde, es tritt also vollkommene Depolarisation ein. Der Berechnung des Zuführungskoeffizienten wurde deshalb immer die zur Anode zugewanderte Menge, nicht die an der Kathode verschwundene zugrunde gelegt.

Versuche mit Jod. Zu dem ersten Versuch wurde eine frische Lösung mit Nitrobenzol, das über $CaCl_2$ aufbewahrt worden ist, dargestellt und sofort nach Bereitung verwendet.

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 0·198 ccm = 1·92 mg Jod.
E = 440 Volt. i = 0·80 — 0·20 Milliamp. T = 6 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 10190 Millicoul. = 13·3 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum	Kathodischer Raum
18·59 g verbr. 5·85 ccm	25·42 g verbr. 5·71 ccm	26·29 g verbr. 2·30 ccm
+ 2·17 ccm	+ 0·68 ccm	— 2·91 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 2·85 — 2·91 = — 0·06 ccm.
An die Anode zugeführte Jodmenge: 2·85 ccm = 27·7 mg Jod.

Zuführungskoeffizient: $\frac{27\cdot7}{13\cdot3}$ = 2·1 Äquiv. pro 1 F.

Um den Einfluss der Feuchtigkeit bei der Überführung festzustellen, wurde die frische Lösung von dem Versuch 1 mit Wasser durchgeschüttelt, von der wässerigen Schicht getrennt, und so mit Wasser gesättigt zum Überführungsversuch verwendet. Bei der Elektrolyse kann man deutlich beobachten, wie das gelöste Wasser zur Kathode zugeführt wird: da die Lösung mit Wasser gesättigt ist, so wird durch Ausscheidung von Wassertröpfchen die Lösung an der Kathode ganz trüb.

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 0·196 ccm = 1·90 mg Jod.
E = 440 Volt. i = 0·9 — 1·0 Milliamp. T = 4 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 12160 Millicoul. = 15·90 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum	Kathodischer Raum
18·6 g verbr. 7·12 ccm	25·11 g verbr. 4·18 ccm	25·58 g verbr. 2·10 ccm
+ 3·45 ccm	— 0·74 ccm	— 2·92 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 3·45 — 3·66 = — 0·21 ccm.
An die Anode zugeführte Jodmenge: 3·45 ccm = 33·6 mg Jod.

Zuführungskoeffizient: $\frac{33\cdot6}{15\cdot9}$ = 2·1 Äquiv. pro 1 F.

Die folgenden Versuche waren mit wachsenden Jodkonzentrationen ausgeführt. Das Nitrobenzol wurde durch Auskochen in einem über

P_2O_5 geleiteten Luftstrome getrocknet und über $CaCl_2$ aufbewahrt. Die Lösungen wurden immer frisch dargestellt:

Versuch 3.

Titer der Lösung: 1 g = 0·2213 ccm = 2·04 mg Jod.
E = 440 Volt. i = 0·8 — 0·10 Milliamp. T = 3 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 3590 Millicoul. = 4·72 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·45 g verbr. 5·13 ccm	8·67 g verbr. 2·20 ccm	16·73 g verbr. 3·71 ccm	26·31 g verbr. 4·70 ccm
+ 1·05 ccm	+ 0·20	+ 0·02 ccm	— 1·12 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 1·27 — 1·12 = + 0·15 ccm.
An die Anode zugeführte Jodmenge: 1·27 ccm = 12·13 mg Jod.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{12·13}{4·72} = 2·6 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 4.

Titer der Lösung: 1 g = 0·735 ccm = 7·14 mg Jod.
E = 440 Volt. i = 0·95 — 0·15 Milliamp. T = 4 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 6750 Millicoul. = 8·84 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·53 g verbr. 15·53 ccm	7·86 g verbr. 6·12 ccm	17·61 g verbr. 12·95 ccm	25·84 g verbr. 16·52 ccm
+ 1·91 ccm	+ 0·35 ccm	+ 0·01 ccm	— 2·47 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 2·26 — 2·47 = — 0·21 ccm.
An die Anode zugeführte Jodmenge: 2·26 ccm = 21·99 mg Jod.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{21·99}{8·84} = 2·48 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Es ist bemerkenswert, dass in den Versuchen 3 und 4 und besonders in dem letzten trotz der unbedeutenden Konzentrationsänderung an den Elektroden, demnach die Stromstärke sehr stark gesunken ist. In den Versuchen, wo verdünntere Halogenlösungen verwendet werden, konnte die Abnahme der Stromstärke ungezwungen dadurch erklärt werden, dass das Halogen sich von der Kathode entfernt hatte, und durch diese Verarmung in der Nähe der Kathode sich eine sehr schlecht leitende Schicht bildet. Diese Erklärung trifft für den Versuch 3 und 4 offenbar nicht zu. In der Tat zeigte es sich, dass in diesen Versuchen gerade die anodische Schicht, trotzdem sie jodreicher ist, nach der Elektrolyse eine viel kleinere Leitfähigkeit aufweist.

Versuch 5.

Es wurde eine frisch dargestellte Lösung verwendet.

Titer: 1 g = 0·532 ccm = 5·17 mg Jod.

Spez. Leitfähigkeit dieser Lösung $k = 2{\cdot}7 \,.\, 10^{-5}$.

E = 440 Volt.

Stunden der Elektrolyse	0	1	2½	3½
Stromstärke	0·85	0·45	0·20	< 0·10 Milliamp.

Elektrizitätsmenge = 4620 Millicoul.

Spez. Leitfähigkeit des Anodenteils nach Elektrolyse $0{\cdot}44 \,.\, 10^{-5}$
„ „ „ Kathodenteils „ „ $3{\cdot}5 \,.\, 10^{-5}$

Zieht man in Betracht, dass nach den Ergebnissen des Versuchs 2 die gelöste Feuchtigkeit sich zur Kathode bewegt, so wird der höhere Widerstand des Anodenteiles wohl durch elektrolytisch erzielte Trocknung verursacht.

Versuche mit Jodbromid. Zu diesen Versuchen wurden synthetisch dargestellte Lösungen verwendet, indem gemäss den Analysen berechnete Volumina von Brom- und Jodlösungen vermischt worden sind. Die Überführungsversuche verliefen ganz analog denjenigen mit Brom und Jod: es liess sich kein Zeichen einer Trennung von Brom und Jod bemerken, was angesichts der verschiedenen Färbung der beiden Lösungen leicht sichtbar sein musste. Die Halogenverbindung wurde, wie früher die Halogene allein zur Anode geführt.

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 1·324 ccm = 9·73 mg JBr.

E = 440 Volt. i = 2·90 — 1·00 Milliamp. T = 3½ Stunden.

Elektrizitätsmenge: 19540 Millicoul. = 25·6 mg Jod [1]).

Anodischer Raum	Mittlerer Raum: Anodischer Teil	Mittlerer Raum: Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·66 g verbr. 29·06 ccm	7·74 g verbr. 11·48 ccm	17·74 g verbr. 23·47 ccm	24·74 g verbr. 25·55 ccm
+ 4·36 ccm	+ 1·24 ccm	— 0·01 ccm	— 7·20 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 5·60 — 7·20 = — 1·60 ccm.

An die Anode zugeführte Menge: 5·60 ccm = 50·6 mg Jod.

Zuführungskoeffizient: $\frac{50{\cdot}6}{25{\cdot}60}$ = 1·98 Äquiv. pro 1 F.

[1]) Bei den Versuchen mit den Verbindungen der Halogene miteinander sind die Elektrizitätsmengen, sowie die zugeführten Mengen in willkürlichen Äquivalenteneinheiten entweder in Jod oder in Chlor berechnet.

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 0·514 ccm = 3·79 mg *JBr*.
E = 440 Volt. i = 1·60 — 0·80 Milliamp. T = 4½ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 14660 Millicoul. = 19·2 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·67 g verbr. 13·20 ccm	7·77 g verbr. 4·96 ccm	17·80 g verbr. 9·50 ccm	24·23 g verbr. 7·74 ccm
+ 3·60 ccm	+ 0·96 ccm	+ 0·36 ccm	— 4·72 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 4·92 — 4·72 = 0·20 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 4·92 ccm = 44·6 mg Jod.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{44·6}{19·2} = 2·3 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 3.

Titer der Lösung: 1 g = 0·179 ccm = 1·32 mg *JBr*.
E = 440 Volt. i = 1·00 — 0·60 Milliamp. T = 4 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 8700 Millicoul. = 11·4 mg Jod.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodische Seite	Mittlerer Raum Kathodische Seite	Kathodischer Raum
18·79 g verbr. 5·92 ccm	7·83 g verbr. 1·67 ccm	17·83 g verbr. 3·08 ccm	24·38 g verbr. 1·85 ccm
+ 2·56 ccm	+ 0·27 ccm	— 0·11 ccm	— 2·51 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 2·81 ccm — 2·62 ccm = 0·19 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 2·81 ccm = 25·42 mg Jod.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{25·42}{11·40} = 2·2 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

In zwei Versuchen, die zwei Jahre später mit ganz neuem Material ausgeführt worden sind, und die ganz analog den oben beschriebenen verliefen, wurden als Zuführungskoeffizienten 1·78 und 1·84 erhalten (Konzentr. der Lösung 1 g = 2·05 mg *JBr*). In diesen zwei Versuchen wurde nach der jodometrischen Analyse auch das Brom gravimetrisch nach Vertreiben der grossen überschüssigen Menge Jod (aus dem *KJ* stammend) nach Gooch[1]) bestimmt, und daraus der Anteil des Broms und des Jods in der übergeführten Menge bestimmt. Es zeigte sich, dass die zur Anode zugewanderte Halogenmenge aus 1. 59% und 2. 57% Brom bestand, die von der Kathode abgewanderte Menge aus respektive 1. 57% und 2. 58% Brom. Im ersten Versuch sind rund 20000 Millicoul., im zweiten 13700 Millicoul. durchgeschickt worden. Es ist höchst wahrscheinlich, dass in der nitrobenzolischen *JBr*-Lösung ein Gleichgewichtszustand $2\,JBr \rightleftarrows J_2 + Br_2$ besteht (der mit osmotischen Methoden offenbar nicht nachgewiesen werden kann) und an der Wanderung Jod und Brom, gemäss den oben mitgeteilten Versuchen (vgl.

[1]) Vgl. F. P. Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie. II. Band.

S. 540), ebenso wie *JBr* beteiligt sind. Gemäss der grössern Leitfähigkeit des Broms wird Brom schneller als Jod zur Anode wandern, und dies kann eine Verschiebung in dem Verhältnis Jod : Brom in den Elektrodenräumen bedingen.

Versuche mit Jodchlorid. Die Lösungen sind synthetisch aus titrierten Jod- und Chlorlösungen vor den Versuchen frisch bereitet worden.

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 0·487 ccm = 0·713 mg *JCl*.
E = 440 Volt. i = 1·0 Milliamp. T = $1^1/_4$ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 2550 Millicoul. = 0·94 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum	Kathodischer Raum
17·60 g verbr. 11·98 ccm	24·43 g verbr. 11·52 ccm	23·10 g verbr. 8·30 ccm
+ 3·39 ccm	— 0·38 ccm	— 2·95 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 3·39 — 3·36 = + 0·06 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 3·39 ccm = 2·19 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{2\cdot19}{0\cdot94} = 2\cdot3 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 0·298 ccm = 0·4534 mg *JCl*.
E = 440 Volt. i = 2·0 Milliamp. T = $1^1/_4$ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 3130 Millicoul. = 1·14 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·64 g verbr. 8·88 ccm	7·12 g verbr. 2·13 ccm	18·05 g verbr. 5·12 ccm	24·10 g verbr. 4·95 ccm
+ 3·33 ccm	+ 0·01 ccm	— 0·25 ccm	— 2·23 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 3·34 — 2·48 = + 0·86 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 3·33 ccm = 2·53 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{2\cdot53}{1\cdot14} = 2\cdot24 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 3.

Titer der Lösung: 1 g = 2·024 ccm $Na_2S_2O_3$ = 3·42 mg *JCl*.
E = 440 Volt. i = 1·0 Milliamp. T = $1^1/_2$ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 5710 Millicoul. = 2·09 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
22·63 g verbr. 51·90 ccm	18·19 g verbr. 36·68 ccm	7·13 g verbr. 14·60 ccm	18·69 g verbr. 30·58 ccm
+ 6·10 ccm	— 0·13 ccm	+ 0·17 ccm	— 7·24 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 6·27 — 7·37 = — 1·10 ccm $Na_2S_2O_3$.
An die Anode zugeführte Menge: 6·10 ccm = 4·50 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{4\cdot50}{2\cdot09} = 2\cdot15 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 4.

Titer der Lösung: 1 g = 1·285 ccm $Na_2S_2O_3$ = 2·17 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·00 Milliamp. T = 2 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 8·135 Millicoul. = 2·98 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·58 g vebr. 33·30 ccm	7·26 g verbr. 9·52 ccm	18·10 g verbr. 20·48 ccm	25·64 g verbr. 25·05 ccm
+ 9·52 ccm	+ 0·20 ccm	— 2·78 ccm	— 7·90 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 9·72 — 10·68 = — 0·96 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 9·52 ccm = 7·02 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{7·02}{2·98}$ = 2·35 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 5.

Titer der Lösung: 1 g = 0·587 ccm = 0·991 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·15 Milliamp. T = 2 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 8030 Millicoul. = 2·95 mg Chlor

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·82 g verbr. 19·67 ccm	7·22 g verbr. 4·30 ccm	18·10 g verbr. 9·27 ccm	22·53 g verbr. 5·74 ccm
+ 8·63 ccm	+ 0·07 ccm	— 1·35 ccm	— 7·57 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: 8·70 ccm — 8·92 = —0·22 ccm $Na_2S_2O_3$.
An die Anode zugeführte Menge: 8·70 ccm = 6·39 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{6·39}{2·95}$ = 2·15 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 6.

Titer der Lösung: 1 g = 2·23 ccm $Na_2S_2O_3$ = 3·76 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·05 — 1·2 Milliamp. T = 2 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 8300 Millicoul. = 3·04 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·67 g verbr. 51·15 ccm	7·33 g verbr. 15·54 ccm	18·04 g verbr. 37·65 ccm	23·74 g verbr. 40·78 ccm
+ 9·43 ccm	— 0·85 ccm	— 2·67 ccm	— 12·28 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 9·43 — 15·80 = — 6·37 ccm (!).
An die Anode zugeführte Menge: 9·43 ccm = 6·96 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{6·96}{3·04}$ = 2·3 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 7.

Titer der Lösung: 1 g = 0·410 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0·624 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·0 Milliamp. T = 4 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 10110 Millicoul. = 3·71 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum		Kathodischer Raum
	Anodischer Teil	Kathodischer Teil	
18·57 g verbr. 18·28 ccm	7·07 g verbr. 3·13 ccm	18·16 g verbr. 4·25 ccm	23·22 g verbr. 2·85 ccm
+ 10·67 ccm	+ 0·23 ccm	— 3·17 ccm	— 6·67 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 10·90 ccm — 9·84 = + 1·06 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 10·90 ccm = 7·34 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{7\cdot34}{3\cdot71} = 2\cdot0 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 8.

Titer der Lösung: 1 g = 0·7352 ccm $Na_2S_2O_3$ = 1·08 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 0·7 Milliamp. T = $5^3/_4$ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 10770 Millicoul. = 3·96 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum	Kathodischer Raum
20·94 g verbr. 29·13 ccm	22·86 g verbr. 13·63 ccm	23·53 g verbr. 6·95 ccm
+ 13·74 ccm	— 3·17 ccm	— 10·96 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 13·74 — 14·13 = — 0·39 ccm $Na_2S_2O_3$.
An die Anode zugeführte Menge: 13·74 ccm = 8·92 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{8\cdot92}{3\cdot96} = 2\cdot25 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Da, wie aus mehrern oben mitgeteilten Versuchen ersichtlich, im mittlern Raume, besonders in dessen anodischem Schenkel, die ursprüngliche Konzentration mit genügender Konstanz erhalten bleibt, so wurde in untenstehenden Versuchen die ganze Lösung nur in zwei Portionen, eine kathodische und eine anodische, geteilt, und zwar besonders zum Zwecke der nachträglichen Analyse nicht nur der gesamten Halogenmenge, sondern getrennt der Chlor- und Jodmenge in beiden Teilen (vgl. weiter unten).

Versuch 9.

Titer der Lösung: 1 g = 2·118 ccm $Na_2S_2O_3$ = 3·22 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·10 Milliamp. T = 4 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 14270 Millicoul. = 5·23 mg Chlor.

Anodischer Teil	Kathodischer Teil
25·86 g verbr. 69·22 ccm	43·04 g verbr. 76·20 ccm
+ 14·44 ccm	— 14·95 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 14·44 — 14·95 = — 0·51 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 14·44 ccm = 11·0 mg Chlor.

$$\text{Zuführungskoeffizient: } \frac{11\cdot0}{5\cdot23} = 2\cdot1 \text{ Äquiv. pro } 1\,F.$$

Versuch 10.

Titer der Lösung: 1 g = 1·714 ccm $Na_2S_2O_3$ 2·59 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·00 Milliamp. T = $4^1/_2$ Stunden.
Elektrizitätsmenge: 14500 Millicoul. = 5·32 mg Chlor.

Anodischer Teil	Kathodischer Teil
25·55 g verbr. 59·29 ccm	40·88 g verbr. 51·72 ccm
+ 15·49 ccm	— 18·35 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 15·49 — 18·35 = — 2·86 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 15·49 ccm = 10·2 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{10·23}{5·32}$ = 1·93 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 11.

Titer der Lösung: 1 g = 1·728 ccm $Na_2S_2O_3$ = 2·61 mg JCl.
E = 440 Volt. i = 1·00 Milliamp. T = 6 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 21 530 Millicoul. = 7·89 mg Chlor.

Anodischer Teil	Kathodischer Teil
25·72 g verbr. 67·43 ccm	42·48 g verbr. 51·15 ccm
+ 23·00 ccm	— 22·26 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 23·00 — 22·26 = + 0·74 ccm $Na_2S_2O_3$.
An die Anode zugeführte Menge: 23·00 ccm = 15·18 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{15·18}{7·89}$ = 1·92 Äquiv. pro 1 F.

Die zahlreich ausgeführten Bestimmungen der Zusammensetzung des Halogengehaltes der Kathoden- und Anodenlösung ergaben kein eindeutiges Bild, weshalb die Wiedergabe der Zahlen unterbleiben mag. Trotz der nicht unbedeutenden Schwierigkeit solcher ganz genauer Bestimmungen von kleinen Chlormengen bei Gegenwart von sehr grossen überschüssigen Jodmengen können die Analysenunsicherheiten nicht Schuld daran sein; denn die Analysen der mittlern unveränderten Fraktion ergaben für deren Gehalt an Chlor und Jod richtige Zahlen, so z. B. wurde in dem Versuch 3 für den Gehalt der Mittelfraktion 49·2% Äquivalent Chlor statt 50% gefunden. Die erzielten Trennungen waren jedenfalls sehr unbedeutend und überstiegen nicht 10% Differenz gegen die Zusammensetzung 1 Äquivalent Chlor auf 1 Äquivalent Jod. Meistens zeigte sich ein kleiner Chlorüberschuss an der Anode, obgleich auch im Kathodenteile ein kleiner Chlorüberschuss vorhanden sein kann.

Das von uns kryoskopisch ermittelte Molekulargewicht des JCl ergab in übereinstimmenden Ablesungen M = 160 (theor. 162); eine Dissociation $2JCl \rightleftarrows J_2 + Cl_2$ ist aber osmotisch unbestimmbar, und auch geringfügige Dissociationen unter Änderung der Molenzahl sind auf Grund solcher Bestimmungen nicht von der Hand zu weisen. Wir müssen somit mit folgenden Gleichgewichten rechnen:

$$2JCl \rightleftarrows J_2 + Cl_2, \tag{1}$$

und im Falle eines lokalen Überschusses an Chlor:

$$JCl + Cl_2 \rightleftarrows JCl_3. \qquad (2)$$

Die Wanderung des JCl zur Anode ändert das Verhältnis $J:Cl$ nicht; die Dissociation (1) reichert das Chlor im Kathodenraume an, da das Jod zur Anode abgeführt wird, während Chlor zurückbleibt, die Dissociation (2) dagegen, die gut leitendes JCl_3 liefert, strebt das Chlor im Anodenraume anzureichern. Durch diese Gegenwirkungen, die von Dissociationen abhängen, die wir bei diesen Versuchen weder berechnen, noch regeln können, mag es wohl verursacht sein, dass die Analysenresultate schwankend kleine Chlorüberschüsse ebenso an dem Anoden- wie an dem Kathodenteile ergeben haben.

Eine Andeutung für die polare Spaltung, etwa nach dem Schema von Walden:

$$JCl \rightleftarrows J^{\cdot} + Cl'$$

können wir aus diesen Wanderungswerten nicht ziehen, weil 1. wenn diese „wahren" Ionen die Leitung besorgen würden, dementsprechend in diesem Falle eine leicht zu beobachtende Anreicherung des Chlors im Anodenraume und eine weitgehende Trennung stattfinden müsste, was sicher nicht der Fall ist, 2. der Zuführungskoeffizient nicht so gross sein könnte, denn auch bei einem unbeweglichen Ion könnte die Überführungszahl die Zahl 1 nicht überschreiten.

Versuche mit JCl_3. Molekulargewichtsbestimmungen von JCl_3 in Nitrobenzol ergaben kryoskopisch folgende Werte: als Depressionskonstante für feuchtes Nitrobenzol ist rund 70 angenommen worden.

Gewicht des $C_6H_5NO_2$	Gewicht des JCl_3	ΔT	M
23·39 g	0·0885	0·145	182
23·39	0·2420	0·395	183
19·12	0·3680	0·780	172
19·12	0·6560	1·341	179

Das theoretische Molekulargewicht JCl_3 beträgt 233; es ist also sicher wie im Dampfzustande eine nicht unerhebliche Dissociation vorhanden, wohl nach dem Schema:

$$JCl_3 \rightleftarrows JCl + Cl_2.$$

In Anbetracht der grossen Leitfähigkeit des JCl_3 wird die Leitung doch meistens von JCl_3 besorgt, und eine Trennung der Halogene und eine Anhäufung des Chlors im Kathodenraume (was die Folge einer Abführung von JCl statt JCl_3 sein müsste) findet, wenn überhaupt, nur ganz geringfügig statt. Wie aus den unten mitgeteilten Versuchen zu ersehen ist, ist die Übereinstimmung der Zuführungskoeffizienten

eine viel mangelhaftere als in den Versuchen mit JBr und JCl; mit wachsender Elektrizitätsmenge werden im allgemeinen die Zuführungskoeffizienten kleiner. Auch treten dann meistens starke Halogenverluste an der Kathode auf. Wird JCl_3 mit einem Mol Cl_2 versetzt, so ist der Verlust an Halogen fast genau äquivalent der durchgeschickten Elektrizitätsmenge (vgl. Versuch 7).

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 0·322 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0·341 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 1·1 — 0·95 Milliamp. T = 50 Min.
Elektrizitätsmenge: 2830 Millicoul. = 1·03 mg Chlor.

Anodischer Teil	Mittlerer Teil	Kathodischer Teil
22·78 g verbr. 10·74 ccm	8·26 g verbr. 2·50 ccm	34·58 g verbr. 8·23 ccm
+ 3·40 ccm	— 0·16 ccm	= 2·89 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 3·40 — 3·05 = + 0·35 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 3·40 ccm = 2·20 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{2\cdot20}{1\cdot03}$ = 2·14 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 1·101 ccm $Na_2S_2O_3$ = 1·38 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 1·2 Milliamp. T = 80 Min.
Elektrizitätsmenge: 6660 Millicoul. = 2·42 mg Chlor.

Anodischer Teil	Mittlerer Teil	Kathodischer Teil
17·53 g verbr. 26·54 ccm	23·47 g verbr. 25·70 ccm	23·73 g verbr. 19·59 ccm
+ 7·26 ccm	— 0·12 ccm	— 6·54 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 7·26 — 6·66 = + 0·60 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: + 7·16 ccm = 5·53 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{5\cdot53}{2\cdot42}$ = 2·27 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 3.

Titer der Lösung: 1 g = 0·747 ccm $Na_2S_2O_3$ = 0·980 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 1·1 Milliamp. T = 100 Min.
Elektrizitätsmenge: 6860 Millicoul. = 2·51 mg Chlor.

Anodischer Teil	Mittlerer Teil	Kathodischer Teil
18·76 g verbr. 20·83 ccm	25·36 g verbr. 17·57 ccm	25·78 g verbr. 12·16 ccm
+ 6·82 ccm	— 1·37 ccm	— 7·10 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 6·82 — 8·47 = — 1·65 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 6·82 ccm = 5·27 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{5\cdot27}{2\cdot51}$ = 2·10 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 4.

Titer der Lösung: 1 g = 1·022 ccm $Na_2S_2O_3$ = 1·23 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 1·3 Milliamp. T = 1 Stunde.
Elektrizitätsmenge: 7400 Millicoul. = 2·69 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·62 g verbr. 26·63 ccm	11·46 g verbr. 11·65 ccm	3·80 g verbr. 3·55 ccm	34·39 g verbr. 26·99 ccm
+ 7·60 ccm	— 0·06 ccm	— 0·33 ccm	— 8·14 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 7·60 — 8·53 = — 0·93 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 7·60 ccm = 5·60 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{5·60}{2·69}$ = 2·08 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 5.

Titer der Lösung: 1 g = 0·859 ccm $Na_2S_2O_3$ = 1·04 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 2·1 — 1·4 Milliamp. T = 2 Stunden.
Elektrizitätsmenge: 12484 Millicoul. = 4·56 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum Anodischer Teil	Mittlerer Raum Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·93 g verbr. 25·98 ccm	7·21 g verbr. 7·36 ccm	18·05 g verbr. 13·68 ccm	22·40 g vebr. 8·12 ccm
+ 9·72 ccm	+ 1·17 ccm	— 1·82 ccm	11·12 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 10·89 — 12·94 = — 2·05 ccm.
An die Anode zugeführte Menge: 10·89 ccm = 8·03 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{8·03}{4·56}$ = 1·76 Äquiv. pro 1 F.

In diesem Versuch sind nach Gooch in der Anoden- und Kathodenlösung die Chlormengen gravimetrisch bestimmt worden. Wird in diesen Lösungen alles Halogen nach JCl_3 berechnet, so müsste die Anodenlösung (= 25·98 ccm $Na_2S_2O_3$) 0·0144 g Chlor, die Kathodenlösung (= 8·12 ccm $Na_2S_2O_3$) 0·0045 g Chlor enthalten. Es wurde dagegen gefunden:

in Anodenlösung:	0·0147 g	in Kathodenlösung:	0·0050 g
Differenz:	+ 0·0003 g	Differenz:	+ 0·0005 g

Die Unterschiede sind kleiner als ein halbes Milligramm und fallen in Anbetracht der zahlreichen notwendigen Manipulationen in die berechtigte Fehlergrenze. Eine nennenswerte Trennung der Halogene in JCl_3 hat daher nicht stattgefunden.

Versuch 6.

Titer der Lösung: 1 g = 1·576 ccm $Na_2S_2O_3$ = 1·914 mg JCl_3.
E = 440 Volt. i = 2·0 — 1·9 Millicoul. 5·44 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum	Kathodischer Raum
19·18 g verbr. 40·60 ccm	25·44 g verbr. 39·42 ccm	22·19 g verbr. 19·70 ccm
+ 10·38 ccm	— 0·67 ccm	— 15·36 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: + 10·38 — 16·03 = — 5·65 ccm $Na_2S_2O_3$.
An die Anode zugeführte Menge: 10·38 ccm = 7·67 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{7·67}{5·44}$ = 1·40 Äquiv. pro 1 F.

Versuch 7.

In diesem Versuch wurde JCl_3 in Gegenwart einer äquimolaren Menge Chlor der Elektrolyse unterworfen. Der Zweck dieses Versuches war, 1. einer Dissociation nach dem Schema $JCl_3 \rightleftarrows JCl + Cl_2$ entgegenzuwirken, so dass möglichst nur JCl_3 nicht auch JCl an der Leitung beteiligt sein sollte, und 2. den Anteil des freien nicht wandelnden Halogens an den eintretenden Halogenverlusten festzustellen. Wir haben bereits bemerkt, dass die Versuche darauf deuten, dass an der Kathode Depolarisation eintritt; bei Gegenwart von freiem Chlor wird dies deutlich sichtbar. Während in den frühern Versuchen an der Kathode deutlich Gasbläschen (Wasserstoff) entwickelt wurden, unterblieben sie bei Gegenwart von Chlor vollständig, zugleich stieg, auch bei kleinern Coulombs der Halogenverlust auf die dieser Elektrizitätsmenge äquivalente Höhe.

Titer der Lösung:

1 g = 0·787 ccm = 0·0005807 g Chlor ($^1/_2$ Mol. Chlor + $^1/_2$ Mol. JCl_3).

E = 440 Volt. i = 1·4 — 1·1 Milliamp. T = 2 Stunden.

Elektrizitätsmenge: 9700 Millicoul. = 3·56 mg Chlor.

Anodischer Raum	Mittlerer Raum — Anodischer Teil	Mittlerer Raum — Kathodischer Teil	Kathodischer Raum
18·73 g verbr. 22·22 ccm	7·19 g verbr. 4·98 ccm	18·01 g verbr. 10·90 ccm	23·11 g verbr. 6·80 ccm
+ 7·48 ccm	— 0·68 ccm	— 3·28 ccm	— 11·39 ccm

Zusammenstellung der Totalanalyse: 7·48 ccm — 15·35 ccm = — 7·87 ccm.

An die Anode zugeführte Menge: 7·48 ccm = 5·52 mg Chlor.

Zuführungskoeffizient: $\frac{5·52}{3·56}$ = 1·58 Äquiv. pro 1 F.

IV. Über die Natur der Leitfähigkeit der Halogene in Nitrobenzol.

In Anbetracht der von den gewöhnlichen elektrochemischen Tatsachen abweichenden Beobachtungen einer Leitfähigkeit von Lösungen der Elemente würde man wohl zuerst geneigt sein, die beobachteten Leitfähigkeiten einer Wechselwirkung der Halogene mit dem Lösungsmittel unter Bildung leitender Halogenwasserstoffsäuren zuzuschreiben. Die Resultate der Elektrolysen und der Überführungsversuche könnten mit dieser Auffassung in Einklang gebracht werden, die letztern, wenn man berücksichtigt, dass die Bromide und Jodide zur Bildung von Polybromiden und Polyjodiden geneigt sind.

Einer solchen Auffassung widerspricht aber: 1. dass Chlor keine leitende Lösung gibt, während es am energischesten ebenso das Lösungsmittel wie die etwa anwesende Feuchtigkeit angreifen müsste, 2. dass die Leitfähigkeit sich momentan nach dem Einbringen der Halogene einstellt, während der Titer der Lösungen auch in längern Zeiträumen (Tagen) sich nicht merklich ändert; so beträgt z. B. auch in ganz feuchten Lösungen bei Brom die Änderung nicht mehr als 1% in

2—3 Tagen. Dass Jod momentan substituierend wirken könnte, ist aus allen bekannten chemischen Gründen äusserst unwahrscheinlich. 3. Die Halogenwasserstoffsäuren (*HCl* nach Beckmann und Lockemann, *HBr* nach unsern Messungen) haben in Nitrobenzol eine sehr kleine Leitfähigkeit, die die Leitfähigkeit der von uns untersuchten Halogene nicht merklich übersteigt. Eine geringfügige, durch die gewöhnlichen Mittel der Analyse kaum feststellbare Bildung dieser Verbindungen, würde somit nicht genügen, die Grösse der vorhandenen Leitfähigkeiten zu erklären. 4. Das Ausbleiben der Leitfähigkeit von Brom und Jod in äusserst scharf getrockneten Lösungen kann nicht als Beweis einer substituierenden Wirkung auf die Feuchtigkeit in leitenden Lösungen gelten, denn a) JCl_3 ergibt auch in trockenstem Zustande leitende Lösungen, b) Spuren von Feuchtigkeit sind für das Einstellen der verschiedensten Dissociationen und chemischen Reaktionen sehr oft unerlässlich. Für den Fall der elektrolytischen Dissociation konnte im hiesigen Laboratorium von Herrn cand. J. St. Dobrzanski festgestellt werden, dass auch in einem Falle wie z. B. in Lösungen von $SbCl_3$ in Nitrobenzol, wo die Natur des Elektrolyts und der resultierenden Ionen keine solche Schwierigkeiten bieten, doch die Leitfähigkeit auch in mässig trockenen Lösungsmitteln (nur einmal über P_2O_5 destilliert) mehr als 500 mal kleiner ist als nach Aufnahme von Spuren Feuchtigkeit, deren weitere Vermehrung dann von geringem Einfluss ist.

Aus diesem Grunde halten wir die Annahme einer Vortäuschung der von uns beobachteten Erscheinungen durch spurenweise gebildete Halogenwasserstoffsäuren für ausgeschlossen und schreiben diese Erscheinungen der Anwesenheit der Halogene selbst zu.

Nun aber wird die von Walden erörterte und als plausibel angeführte Hypothese einer Dissociation der Halogene und ihrer Verbindungen wie JCl_3, JCl, JBr in Kationen und Anionen nach dem Schema:

$$Br_2 \rightleftarrows Br^{\cdot} + Br'$$ [1]

$$J_2 \rightleftarrows J^{\cdot} + J'$$

$$JCl_3 \rightleftarrows J^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Cl'$$

durch die Elektrolysen wie durch die Überführungsversuche in keiner Weise bekräftigt; es tritt keine Abscheidung und keine Wanderung der Halogene zur Kathode ein, wie dies nach obigen Schemata der Fall sein sollte; umgekehrt werden die freien Halogene wie ihre Verbindungen miteinander nur zur Anode bewegt. Zieht man noch in Betracht die sehr leichte Beeinflussung der Leitfähigkeit unserer Lö-

[1]) Walden, loc. cit. S. 433.

sungen durch verschiedenartige Wirkungen und Zusätze (s. w. unten die Abhandlung von L. Bruner und J. Sahbill), so wird die Hypothese einer Dissociation in diesem Sinne noch unwahrscheinlicher, denn die „wahren" elektrolytischen Dissociationsgleichgewichte stellen sich in der Regel schnell und scharf ein, und so weit die Bildung neuer gut leitender Ionen nicht in Frage kommt, sind sie auch von zufälligen Verunreinigungen unabhängig.

Viel eher als die durch unwahrscheinliche Dissociation der Halogene scheinen uns unsere Ergebnisse durch die Bildungen lockerer Additionsprodukte, sei es mit der in Lösungen vorhandenen Feuchtigkeit, sei es mit dem Lösungsmittel selbst, erklärlich zu sein. Es handelt sich in beiden Fällen um sauerstoffhaltige Stoffe, und die Additionsfähigkeit des Sauerstoffs unter Bildung von oxoniumartigen Verbindungen könnte die Ursache der beobachteten Leitfähigkeit der Lösungen sein. Gerade die Beobachtungen an nichtwässerigen Lösungen, die in letzter Zeit publiziert worden sind, haben Erfahrungen und Erklärungen zutage gebracht, die den hier gegebenen ganz nahe stehen. L. S. Bagster und B. D. Steele[1]) haben in flüssigem SO_2 Leitfähigkeitsmessungen angestellt, aus denen hervorgeht, dass auch ein Stoff wie HBr, wo wir nach dem Vorbilde der wässerigen Lösung die Ionen anzugeben nicht zögern würden, fast kein Leiter ist ($\varLambda = 0{\cdot}0405$), dagegen zu ausgezeichnetem Leiter wird, wenn er sich in Gegenwart von sauerstoffhaltigen Stoffen in Lösung befindet. So finden Bagster und Steele für HBr in Gegenwart von H_2O $\varLambda > 3{\cdot}3$, von Dimethylpyron $\varLambda = 17$, von Benzophenon $\varLambda = 10{\cdot}8$, von Aceton $\varLambda = 16{\cdot}7$ (Aceton allein $\varLambda = 0{\cdot}0053$); die $\varLambda$-Werte sind also rund einige paar 100 mal grösser als bei den Komponenten allein.

Ebenso in jüngster Zeit findet W. Plotnikow[2]), dass das Äthertribromid $(C_2H_5)_2OBr_3$ in Chloroform ein guter Leiter ist, während weder die Komponenten allein, noch das durch nachträgliche Zersetzung des Tribromids entstehende HBr nennenswerte Leiter sind.

Diese Additionsprodukte könnten etwa durch folgende Schemata versinnlicht werden.

$$\begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix} O \begin{matrix} \cdots\cdot Br \\ \cdots\cdot Br \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix} O \begin{matrix} \cdots\cdot J \\ \cdots\cdot Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix} O \begin{matrix} \cdots\cdot JCl_2 \\ \cdots\cdot Cl \end{matrix}$$

$$C_6H_5N \begin{matrix} O::::Br \\ O::::Br \end{matrix} \qquad C_6H_5N \begin{matrix} O::::JCl \\ O::::Cl_2 \end{matrix}$$

[1]) Chem. Zentralbl. **1912**, I. S. 1953. Das Original dieser Arbeit war uns leider unzugänglich.

[2]) Z. f. Elektroch. **19**, 211 (1913).

Diese Verbindungen könnten dann in ein Wasserstoffion und das übrigbleibende Anion, eventuell analog der von Plotnikow festgestellten Tatsache, in geladene Halogenmoleküle (Br_2', JCl_3'') und geladene Moleküle des Lösungsmittels zerfallen.

Das Nichtleiten des Chlors ist dann leicht durch die viel weniger ausgesprochene Neigung dieses Halogens zur Bildung von Additionsprodukten erklärlich. Für die Leitung von Brom und Jod kämen in erster Reihe die Additionsprodukte mit der anwesenden Feuchtigkeit in Betracht, weil ja scharf getrocknete Lösungen der Leitfähigkeit beraubt werden können. Chlorjod, Bromjod und das noch mehr zur Additionsbildung (man denke an die Additionsprodukte mit Alkali- und Erdalkalichloriden) befähigte JCl_3 konnten sich dem Lösungsmittel addieren, denn nichtleitende Lösungen dieser Stoffe waren nicht herstellbar.

Für die Beurteilung der Ionenspaltung der gebildeten Additionsverbindungen sind die Überführungsversuche vorerst in Betracht zu ziehen. Dass bei den Elektrolysen sich anodisch immer ein Äquivalent Halogen pro 1 F niederschlägt, scheint uns kein genügender Beweis für die Existenz einfacher Br'- und analoger Ionen sein, wobei man noch die Schwierigkeit der Entfernung von Spuren absorbierten Nitrobenzols in Betracht ziehen muss. Wollte man solche Ionen annehmen, so müsste der übrige halogenhaltige Komplex zur Kathode wandern, was nicht der Fall ist; auch wäre damit nicht zu erklären, dass sich das ganze Halogen in allen Fällen glatt zur Anode bewegt. Die Ausscheidung bei der Elektrolyse ist ebenso durch die Art der Ionen, wie durch das Material der Elektrode bedingt, und die Beobachtung Plotnikows, der in einem Falle, wo sicher Additionsprodukt vorliegt, und wo dieses Produkt durch Elektrolyse wahrnehmbar in die Komponenten gespalten worden ist, fand, dass dennoch an der Silberanode ein $AgBr$ auf 1 F entsteht, deutet darauf hin, dass dies Ergebnis in erster Reihe durch die Art der Einwirkung der sich entladenden halogenhaltigen Ionen auf das Silber bedingt ist[1]).

Dass an der Kathode sichtbare Gasbläschen bei den Elektrolysen entweichen, und deutliche Reduktionswirkungen (an $AgBr$, sowie am freien Halogen) wahrnehmbar sind, steht mit dem von uns angenommenen

---

[1]) Das wird auch durch Versuche bekräftigt, die wir über die Elektrolyse von jodkaliumhaltigen nitrobenzolischen Jodlösungen angestellt haben. Jodkalium wird ohne Jod in Nitrobenzol nicht aufgelöst, ein Beweis, dass sich Jodkalium in jodhaltigen Lösungen in Form von Polyjodiden befindet. Die von uns elektrolysierten Lösungen enthielten in 50 ccm auf 0·100 g KJ 0·25 bis 0·45 g Jod, es waren also hauptsächlich Trjodionen J_3' vorhanden. Und dennoch waren die auf Silberelektroden als

Schema der Ionenspaltung durchaus im Einklang, indem wir hier Wasserstoffion annehmen. In trockener JCl_3-Lösung hört die Gasentwicklung an der Kathode auf, und in diesem Falle ist wohl eine Addition an das Lösungsmittel anzunehmen.

Da wir die Konzentration der Additionsprodukte nicht bestimmen und nur die Wanderung der mit einer Ionenart associierten Halogene verfolgen können, so führen die von uns bestimmten Konzentrationsverschiebungen zu Zahlen, die keine eigentlichen Überführungskoeffizienten sind und deshalb von uns Zuführungskoeffizienten genannt worden sind. Diese Zahlen beweisen, dass im grossen und ganzen pro 1 F zwei Wertigkeiten des Halogens der Anode zugeführt werden.

Macht man vorderhand die Annahme, dass die Beweglichkeit des Kations (sei es durch den Wasserstoff der Oxoniumverbindung, sei es durch ein Spaltprodukt der Addition an das Lösungsmittel gebildet) klein ist in Anbetracht der Beweglichkeit des Anions[1]), so würde unser

---

AgJ niedergeschlagenen Jodmengen nur wenig grösser als die für 1 J auf 1 F berechneten, z. B.

Elektrizitätsmenge	Jod ausgeschieden als *AgJ*
23860 Millicoul. = 31·2 mg J	37·5 mg
23240 „ = 30·4 „ „	36·8 „

[1]) Dass dem Kation sehr kleine Beweglichkeit zukommt, geht auch aus vorläufigen, orientierenden Überführungsversuchen hervor, die wir in (feuchten) nitrobenzolischen HBr-Lösungen angestellt haben, und die hier mitgeteilt seien.

Versuch 1.

Titer der Lösung: 1 g = 0·272 ccm $Ba(OH)_2$ = 2·336 mg HBr.
E = 440 Volt. i = 1·00 Milliamp. T = 3 Stunden.
Elektrizitätsmenge 8210 Millicoul. = 6·88 mg HBr.

Anodischer Teil	Mittlerer Teil	Kathodischer Teil
18·65 g verbr. 4·95 ccm $Ba(OH)_2$	25·35 g verbr. 7·10 ccm	24·15 g verbr. 5·80 ccm
— 0·12 ccm	+ 0·21 ccm	— 0·77 ccm = 6·61 mg HBr

Versuch 2.

Titer der Lösung: 1 g = 0·493 ccm $Ba(OH)_2$ = 4·22 mg HBr.
E = 440 Volt. i = 1·0 Milliamp. T = 3½ Stunden.
Elektrizitätsmenge 7440 Millicoul. = 6·23 mg HBr.

Anodischer Teil	Mittlerer Teil	Kathodischer Teil
19·11 g verbr. 9·35 ccm $Ba(OH)_2$	25·50 g verbr. 12·60 ccm	21·12 g verbr. 9·60 ccm
— 0·06 ccm	+ 0·04 ccm	— 0·80 ccm = 6·85 mg HBr

Der Kathodenraum verliert also genau so viel, wie durch Elektrolyse unter Abscheidung von Wasserstoff und Brom zersetzt wird; es wird also nichts zur Kathode zugeführt.

An der Anode treten nur ganz geringfügige Konzentrationsänderungen ein; es wandert also zur Anode fast genau so viel, wie durch die Elektrolyse zersetzt wird. Betrachtet man als die leitenden Ionen $H^{\cdot}$ und Br', so wird dies auf eine sehr kleine Beweglichkeit des Kations hindeuten.

Resultat darauf deuten, dass die zwei Äquivalente der Halogene enthaltenden Anionen einwertig sind, etwa nach dem Schema:

$$\begin{matrix} H- \\ H- \end{matrix} O \begin{matrix} \cdots Br \\ \cdots Br \end{matrix} \rightleftarrows H^{\cdot} + \left[H-O \begin{matrix} \cdots Br \\ \cdots Br \end{matrix} \right]'$$

$$C_6H_5N \begin{matrix} O::::JCl \\ O::::Cl_2 \end{matrix} \rightleftarrows C_6H_5NO_2^{\cdot\cdot} + JCl_3''.$$

Zusammenfassung.

Beim Studium der elektrochemischen Eigenschaften von nitrobenzolischen Halogenlösungen wurde festgestellt:

Durch weitgehende Trocknung des Lösungsmittels und des gelösten Stoffs lassen sich nichtleitende Brom- und Jodlösungen herstellen. Jodtrichlorid und Jodbromid gaben trotz peinlichster Trocknung immer leitende Lösungen. Chlor leitet auch in feuchten Lösungen nicht.

In feuchter Lösung zeigen Jod, Brom, Bromjod und Jodtrichlorid der Reihe nach steigende Leitfähigkeit; mit der Verdünnung die Äquivalentleitfähigkeitswerte Λ wachsen.

Bei der Elektrolyse, sei es in feuchter, sei es in trockener Lösung, wird anodisch immer ein Äquivalent Halogen auf 1 F an Silberelektroden als $AgCl$, $AgBr$, AgJ ausgeschieden. Kathodisch wird nichts abgeschieden, und es sind an mit Silberhalogen bedeckten Kathoden Spuren von Reduktionswirkung sichtbar. Durch fortgesetzte Elektrolyse ist es möglich, das ganze Halogen an der Anode abzuscheiden, und reines halogenfreies Nitrobenzol bleibt übrig.

Im Stromgefälle wandern alle die leitenden Halogene zur Anode; die der Anode zugeführte Halogenmenge beträgt rund zwei Äquivalente auf ein durchgeschicktes F. Eine Ausnahme mag vielleicht das Brom bilden, wo das Verhältnis sichtbar kleiner ist und zwischen 1·5—1·7 schwankt.

Es wird die Natur der in diesen Lösungen beobachteten Leitfähigkeiten diskutiert, und nach Feststellung, dass dieselbe weder durch gebildete Halogenwasserstoffsäure vorgetäuscht, noch durch eine Ionenspaltung der Halogene, etwa wie $JBr \rightleftarrows J^{\cdot} + Br'$ verursacht werden kann, wird eine Erklärung, die auf der Annahme von Additionsverbindungen basiert, vorgeschlagen.

Gelegentlich wurde die Leitfähigkeit von HBr in trockenem Nitrobenzol gemessen, und auch Überführungsversuche mit HBr wurden angestellt.

Krakau, Physik.-chemisches Univers.-Laboratorium.

Mai 1913.

Über die Faktoren der Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit von nitrobenzolischen Bromlösungen.

Von

L. Bruner und J. Sahbill.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 13.)

Die nichtwässerigen Lösungen sind vor den wässerigen durch manche Eigentümlichkeiten ausgezeichnet, die nicht genügend beachtet zu werden scheinen.

So sind z. B. die für die reinen Solvenzien angegebenen Leitfähigkeitswerte ausserordentlich schwankend, ohne dass es möglich wäre, diese Schwankungen fassbaren Verunreinigungen zuzuschreiben. Sogar die aus besten und scheinbar übereinstimmenden Versuchen mehrerer Forscher gewonnenen Werte werden recht oft durch neue Reinigungsverfahren weit im Minimum übertroffen. So schien z. B. durch die Untersuchungen Waldens und Dutoits die Eigenleitfähigkeit des flüssigen SO_2 wohl sicher auf rund $0{\cdot}9 . 10^{-7}$ festgesetzt. Durch Destillation des SO_2 über Phosphorpentoxyd ist es jedoch einem von uns in Gemeinschaft mit Dr. E. Bekier gelungen, einen mindestens zweimal kleinern Wert zu erhalten[1]); und Carvallo[2]) hat durch elektrische Hochspannungsreinigung rund 400 mal kleinere Werte erhalten. Ähnliche Resultate sind auch von J. Schröder[3]) mit Äthyläther erhalten worden. Durch solche Beobachtungen ist natürlich die von Walden vermutete Regelmässigkeit, wonach alle gut ionisierenden Lösungsmittel eine spezifische Leitfähigkeit von der Grössenordnung des Wassers, das heisst 10^{-7} besitzen sollten, hinfällig geworden.

Aber nicht nur die Bestimmung der Eigenleitfähigkeit bereitet dem Forscher bei den nichtwässerigen Lösungen überraschende Erfahrungen. Auch die Leitfähigkeit der Lösungen, trotzdem sie recht erhebliche

[1]) Vgl. die nächste Abhandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie **84,** 570 (1913).

[2]) Compt. rend. **151,** 717—719 (1909).

[3]) Ann. d. Physik [4] **29,** 125 (1909); Vgl. auch Dutoit und Levier. Journ. Chim. Phys. **3,** 436 (1905).

Werte erreichen kann, erweist sich recht oft schwankend und unkonstant. So konnte im Dutoitschen Laboratorium H. R. Benz bei Kobalt-, Calcium-, Zink- und Magnesiumnitraten in Aceton Werte beobachten, die in einzelnen Serien mehr als 200 % Unterschied aufwiesen, ohne dass es möglich war, eine plausible Erklärung für diese Erscheinung aufzufinden. Es ist öfters beobachtet worden, dass Spuren von Feuchtigkeit für die Leitfähigkeit und sogar für das Molekulargewicht in nichtwässerigen Lösungen oft von ausschlaggebender Bedeutung sind. So hat H. Hantzsch bei Molekulargewichtsbestimmungen von alkylsubstituierten Ammoniumsalzen in Chloroform gefunden, dass in absolutem Chloroform hoch polymerisierte Molekeln, dagegen in feuchtem einfachere vorkommen[1]). Ebenso hat im hiesigen Laboratorium Herr cand. J. Dobrzanski festgestellt, dass z. B. $SbCl_3$ in trockenem, über P_2O_5 destilliertem, Nitrobenzol eine rund 500 mal kleinere Leitfähigkeit hat als in feuchtem!

Die genauere Beachtung der verschiedenartigen Umstände, die in nichtwässerigen Lösungsmitteln auf den Molekularzustand des gelösten Stoffes von Einfluss sind, schien uns am meisten unausweichlich in einem Falle, wo wie oben in der festgestellten Leitfähigkeit von Brom in Nitrobenzol die Natur der Elektrizitätsträger nicht ohne weiteres klar ist.

In den in voriger Abhandlung beschriebenen Versuchen ist es Bruner und Galecki gelungen, durch weitgehenden Ausschluss von Feuchtigkeit nichtleitende nitrobenzolische Bromlösungen herzustellen. Da jedoch die in gewöhnlichem feuchten Nitrobenzol beobachteten Werte keineswegs konstant sind, so wurde systematisch darauf vorgegangen, die hier in Frage kommenden Faktoren klarzustellen.

Versuchsmethode.

Zu diesem Zweck wurde immer eine nitrobenzolische Bromlösung von derselben Konzentration, und zwar von 1·00 g Brom auf 100 ccm $C_6H_5NO_2$ hergestellt, und zwar in der Weise, dass kleine, mit langen Kapillaren versehene gewogene Bromkügelchen in eine passende Menge Nitrobenzol, das sich im Leitfähigkeitsgefässe mit blanken Elektroden befand, durch Erwärmen entleert worden sind. Das Leitfähigkeitsgefäss ist in der beistehenden Figur 1 abgebildet. Da, wie früher festgestellt worden ist, in solchen ziemlich konzentrierten Lösungen die spezifische Leitfähigkeit von der Bromkonzentration unabhängig wird, so haben die kleinen unvermeidlichen Schwankungen der Konzentration durch Ver-

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **44**, 1776—1783 (1911.)

bleiben der Bromdämpfe in der erwärmten Kugel keinen Belang für die Vergleichung der einzelnen Leitfähigkeitswerte. Die Messung der Leitfähigkeit geschah in der üblichen Kohlrauschschen Anordnung mit einem Dekadenwiderstandkasten von 10000 Ohm von Siemens & Halske mit Chaperonwicklung. Das Leitfähigkeitsgefäss besass blanke Platinelektroden. Alle Messungen sind, wenn nicht besonders vermerkt, im Ostwaldschen Thermostat bei 25° ausgeführt. Das Leitfähigkeitsgefäss befand sich dabei in einem im Thermostaten versenkten Becher, der mit Vaselinöl gefüllt war, um bei den bedeutenden zu messenden Widerständen etwaigen Nebenschluss zu vermeiden.



Fig. 1.

Einfluss zugesetzter Verunreinigungen auf die Leitfähigkeit.

Alle unsere Versuche, die wir mit feuchtem, sogar undestilliertem Nitrobenzol (Nitrobenzol hell von E. Merck) angestellt haben, ergaben Leitfähigkeitswerte, die rund etwa drei- bis fünfmal kleiner waren als diejenigen, die in ihren Versuchsreihen Bruner und Galecki beobachtet hatten. Durch Verunreinigung gelang es nicht, die Leitfähigkeit auf den grossen Wert der frühern Versuchsserien aufzutreiben, dagegen bei den weiter unten beschriebenen Destillierversuchen waren in der ersten Fraktion die frühern grossen Werte beobachtet worden.

Als Verunreinigung wählten wir zuerst einen Stoff, der wohl keine chemische Reaktion mit Brom in Nitrobenzol einzugehen vermag und nur als Aufnahmeobjekt für die elektrischen Ladungen wirken konnte. Als solchen haben wir C_6Br_6 angewendet. Die 1% nitrobenzolische Bromlösung hatte die spezifische Leitfähigkeit $k = 7{\cdot}41 . 10^{-6}$ rez. Ohm; durch Zusatz von C_6Br_6 wurde die Leitfähigkeit nicht im mindesten geändert.

Als eine ganz andere Verunreinigung, die am ehesten Bromwasserstoff mit Brom bilden kann, wurde Toluol verwendet. Die ursprüngliche, frisch bereitete Bromlösung hatte wie früher $k = 7{\cdot}49 . 10^{-6}$.

Nach Versetzen mit 3 Tropfen Toluol stieg k

nach	1 Minute auf	$8{\cdot}6 . 10^{-6}$
„	5 Minuten „	$8{\cdot}9 . 10^{-6}$
„	15 „ „	$11{\cdot}3 . 10^{-6}$

Beachtet man, dass in nitrobenzolischen Bromlösungen die Leitfähigkeit mit der Zeit wächst, und dass die in erster Messung wahrgenommene Erhöhung der Leitfähigkeit nur etwa $^1/_6$ des ursprünglichen

Wertes ist, so können wir die momentan eintretende Leitfähigkeit der Bromlösungen unmöglich einer Reaktion mit Spuren von Verunreinigung zuschreiben, umsomehr als die bei dieser Probe verwendete Toluolmenge unmöglich in reinem, von uns durch wiederholte Destillation gereinigtem Nitrobenzol vorkommen kann.

Wir berücksichtigten ferner, ob nicht für die Leitfähigkeit etwaige Spuren von Stickoxyden, die in Nitrobenzol verbleiben konnten, von Belang sein werden. Dies kann jedoch nicht der Fall sein, denn als eine Bromlösung von $k = 12{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$ mit einigen Blasen von NO (aus $Cu + HNO_3$ entwickelt) versetzt worden war, so fiel die Leitfähigkeit auf $4{\cdot}2 \,.\, 10^{-6}$, indem die Lösung infolge der Bildung von $NOBr$ sich bräunlich färbte.

Einfluss der Destillation und der Feuchtigkeit des Nitrobenzols auf die Leitfähigkeit.

Da es in den Versuchen von Bruner und Galecki gelungen ist, durch Ausschluss von Feuchtigkeit nichtleitende Bromlösungen herzustellen, so blieb es zu untersuchen, ob die Feuchtigkeit hier allein entscheidend ist, und weiter, wie durch verschiedenen Feuchtigkeitsgrad die Leitfähigkeit verändert wird.

Zu diesem Zwecke wurde das zu diesen Versuchen verwendete Nitrobenzol (1500 ccm), obgleich es innerhalb 1° total überging, bei der Destillation in vier gleiche Fraktionen geteilt, die einerseits sofort, andererseits erst nach Verlauf einer halben Stunde mit Brom zu der gewöhnlichen Konzentration zugesetzt worden sind.

Die Resultate der Messung sind in der Tabelle 1 wiedergegeben:

Tabelle 1.

Fraktion	*a* sofort *b* nach 30 Min.	$k \,.\, 10^6$
I	*a*	12·1
	b	13·3
II	*a*	7·2
	b	8·5
III	*a*	4·0
	b	4·2
IV	*a*	2·2
	b	2·7

Wir sehen somit, dass durch diese Fraktionierung bedeutende Unterschiede in der Leitfähigkeit erzielt werden können. Die erste feuchtere Fraktion hat auch die grösste Leitfähigkeit, die sich derjenigen von Bruner und Galecki nähert. Diese Versuche sind mehrere

Male wiederholt worden mit genau gleichen Resultaten: die Unterschiede in der Leitfähigkeit der korrespondierenden Fraktionen überstiegen nicht ± 10%. Die durch Destillation hervorgerufenen Unterschiede bleiben auch nach längerem Stehen erhalten. In einer Versuchsreihe wurden die einzelnen vier Fraktionen in offenen, mit Watte verschlossenen Kölbchen 24 Stunden stehen gelassen; mit Brom versetzt, ergaben sie folgende Leitfähigkeitswerte:

	$k.10^6$
Erste Fraktion	11·9
Zweite „	7·1
Dritte „	3·9
Vierte „	2·5

Bereits die Hartnäckigkeit, mit der die kleinen Leitfähigkeitswerte erhalten bleiben, deutet wohl darauf hin, dass die Feuchtigkeitsunterschiede allein nicht genügen, dies Ergebnis zu erklären. Denn sonst müsste man erwarten, dass die trockenern Fraktionen durch Aufnahme von Wasserdampf auf den höhern Wert der ersten Fraktion aufgebracht werden.

Das ist jedoch nicht der Fall. Wurde z. B. 20 ccm einer dritten Fraktion (Bromleitfähigkeit $6{\cdot}8 \,.\, 10^{-6}$; nach einer halben Stunde $7{\cdot}6 \,.\, 10^{-6}$) mit einem Tropfen Wasser versetzt, fünf Stunden stehen gelassen und dann mit Brom versetzt, so ergaben sich folgende Leitfähigkeitswerte:

Sofort	$k = 7{\cdot}4 \,.\, 10^{-6}$
Nach ½ Stunde	$k = 13{\cdot}1 \,.\, 10^{-6}$

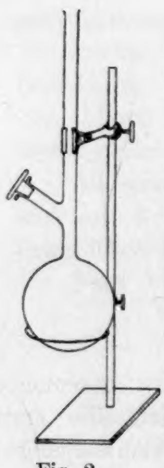


Fig. 2.

Der Unterschied des Anfangswertes gegen den frühern Wert ist nicht erheblich, jedoch zeigt die befeuchtete Probe eine viel grössere Veränderung der Leitfähigkeit mit der Zeit, als es die trockenern Proben aufweisen.

Dass die Feuchtigkeit nicht der allein massgebende Faktor ist, ist auch daraus ersichtlich, dass, wenn die ersten Fraktionen in dem in Fig. 2 abgebildeten Apparat länger gekocht werden, so dass ein Teil des Nitrobenzols mit der Feuchtigkeit abgetrieben wird, sie nicht auf den kleinern Wert der weitern Fraktionen gebracht werden, sondern im Gegenteil dann höhere Leitfähigkeitswerte aufweisen. So stieg die Leitfähigkeit der ersten Fraktion ($k = 15{\cdot}0 \,.\, 10^{-6}$) nach halbstündigem Kochen mit Luftrückflusskühler auf $17{\cdot}7 \,.\, 10^{-6}$, und nach einer weitern halben Stunde sogar auf $33{\cdot}5 \,.\, 10^{-6}$.

Es ist bereits hervorgehoben, dass die Leitfähigkeitswerte mit der Zeit wachsen. Um das Fortschreiten dieses Wachsens zu verfolgen, wurde die hergestellte Lösung in dem Leitfähigkeitsgefäss zugeschmolzen und über eine längere Zeitdauer auf Leitfähigkeit geprüft. Nur während der Messung berührte die Lösung die Platinelektroden, sonst war das Gefäss umgekehrt und so im Thermostaten aufbewahrt. In der untenstehenden Tabelle ist das Ergebnis eines solchen Versuches mitgeteilt; die beigefügte Fig. 3 zeigt den Verlauf der Erscheinung.

Tabelle 2.

Zeit in Stunden	0	1	2·4	19	20	23	26	43	51
$k \cdot 10^6$	11·5	12·7	13·9	19·9	21·1	23·0	24·8	32·4	37·5
Zeit in Stunden	68	92	114	138	162	186	210	234	258
$k \cdot 10^6$	42·3	49·4	54·2	58·3	62·6	66·3	72·0	75·4	77·2

Wie aus der Fig. 3 ersichtlich, ist in den ersten wenigen Stunden das Wachsen viel stärker als nachher; die Leitfähigkeit scheint sich einem Grenzwerte zu nähern. Der Versuch wurde nicht über die Dauer von 10 Tagen fortgesetzt, denn bei so langer Versuchsdauer tritt natürlich die Möglichkeit einer chemischen Reaktion zwischen dem Brom und dem Lösungsmittel in den Vordergrund.

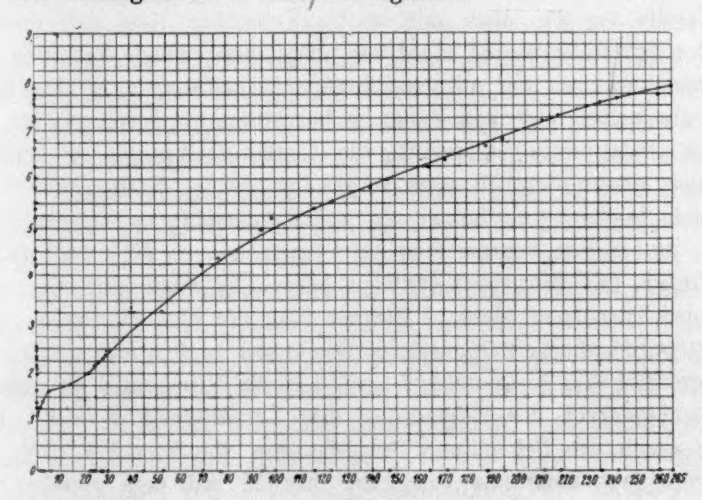


Fig. 3.

Schreibt man das Wachsen der Leitfähigkeit einer Reaktion zu, so sollte man erwarten, dass durch Abkühlen der Proben in der Zwischenzeit zwischen den Messungen die Veränderung entweder aufhört oder mindestens herabgesetzt wird. In dieser Absicht wurde eine Probe in

zugeschmolzenem Leitfähigkeitsgefäss (Anfangsleitfähigkeit $k = 14{\cdot}4 . 10^{-6}$) nach Umschwenken 15 Minuten in CO_2-Äthermischung auf etwa —70° abgekühlt und nach Aufschmelzen des gefrorenen Nitrobenzols die Leitfähigkeit bei 25° sofort wieder gemessen. Die Leitfähigkeit ist innerhalb dieses kurzen Zeitraums auf $k = 73{\cdot}0 . 10^{-6}$ gestiegen. Weiteres Abkühlen während 15 Minuten brachte k auf $83{\cdot}7 . 10^{-6}$, welches später bei 25° langsam regelmässig wuchs. Dieser Versuch ist mit verschiedenen Lösungen öfters wiederholt, immer mit dem gleichen Ergebnis, es konnte sogar k bis zu $253 . 10^{-6}$ erzielt werden. Es genügt dazu das Abkühlen der Lösung zu etwa —10° (in Eis und Kochsalz). Wird nur das Nitrobenzol abgekühlt und erst nachher mit Brom versetzt, so resultieren nicht abnorm hohe, sondern die zu erwartenden viel niedrigern Leitfähigkeitswerte.

Es sei hier darauf hingewiesen, dass auch P. Walden bei der Untersuchung der Leitfähigkeit des Jods in SO_2Cl_2 eine hundertfache Zunahme der Leitfähigkeit beobachtet hat, wenn die Lösung von 25° auf —68° abgekühlt war[1]). Allerdings war diese Änderung reversibel, indem nach Wiedererwärmen sich wieder der niedere Wert eingestellt hat.

Einfluss der Zusätze fester Stoffe auf die Leitfähigkeit.

Bereits aus den oben mitgeteilten Versuchen lässt sich ersehen, dass der Feuchtigkeitsgrad nicht der allein massgebende Faktor in den Leitfähigkeitswerten der nitrobenzolischen Bromlösungen ist. Dies wird durch die weiter folgenden Versuche bekräftigt, wo durch gewisse, sozusagen „katalytische" Eingriffe, die Leitfähigkeit auch in feuchten Lösungen ausserordentlich stark vermindert werden kann. Diese überraschende Beobachtung hatten wir zuerst gemacht, als wir das Nitrobenzol, um es von Spuren etwaiger Säuren, sei es HBr oder HNO_3, zu befreien, mit Silberoxyd erwärmt haben. Es zeigte sich nun, dass, wenn das Nitrobenzol etwa 10 Minuten lang mit kleinen Mengen Ag_2O gekocht wurde, die Leitfähigkeit des Broms sich in dem klar abfiltrierten Lösungsmittel sehr klein stellt. So gab z. B. ein Nitrobenzol, in dem die Bromlösungen vor der Behandlung eine Leitfähigkeit $k = 9{\cdot}1 . 10^{-6}$ zeigten, nach der Behandlung Bromlösungen von $k = 1{\cdot}9 . 10^{-6}$. Die Versuche sind mehrmals wiederholt worden mit dem gleichen Ergebnis: im Nitrobenzol, das in der Wärme mit Ag_2O behandelt war, zeigten sich später fünf- bis siebenmal kleinere Bromleitfähigkeiten. Bei Zimmertemperatur ist der Einfluss des Silberoxyds jedenfalls sehr langsam, denn nach kürzern Zeiten (bis 1—2 Stunden) zeigten die mit Ag_2O

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 43, 410 (1903).

behandelten Proben keine Verminderung der Bromleitfähigkeit. Es sei hier bemerkt, dass weder Ag_2O, noch $AgBr$ in Nitrobenzol merklich löslich sind: weder durch Leitfähigkeitsmessung, noch mit Schwefelwasserstoff ist eine Löslichkeit dieser Stoffe in Nitrobenzol nachzuweisen.

Durch diesen Befund angeregt, haben wir versucht, auch andere Stoffe, und zwar vorwiegend die Metalloxyde, in dieser Beziehung zu prüfen. Kupferoxyd, Calciumoxyd, Chromoxyd, Kieselsäureanhydrid übten keine Wirkung aus, eine geringere Verminderung war mit Aluminiumoxyd und Kadmiumoxyd zu erzielen, wenn auch der Betrag der Änderung weit kleiner war als mit Silberoxyd. Das Auskochen des Nitrobenzols mit Metallen (es wurden versucht reduziertes Silber, Kupfer und Platinmohr) zeigte sich auch unwirksam.

Dagegen können noch viel bedeutendere Verminderungen der Leitfähigkeit der Bromlösungen erzielt werden, wenn mit den genannten Stoffen (Ag_2O, Al_2O_3, CdO) nicht das Nitrobenzol, sondern die fertige Bromlösung versetzt wird.

Versuch mit Silberoxyd. Eine $1\,^0/_0$ige Bromlösung von $k = 9{\cdot}6 . 10^{-6}$ (10 ccm) wurde mit einer winzigen Menge Silberoxyd versetzt; die Leitfähigkeit sank sofort auf $k = 0{\cdot}13 . 10^{-6}$; sie wurde somit auf den $^1/_{75}$ Teil des frühern Werts fast momentan heruntergedrängt. In allen ausgeführten Versuchen blieb die Leitfähigkeitsverminderung von derselben Grössenordnung. In allen den Fällen wurde festgestellt, dass der Ag_2O-Zusatz nur ganz geringfügige Konzentrationsänderungen in der Bromlösung verursacht, die, da die k-Werte so konzentrierter Lösungen von der Konzentration fast gar nicht abhängen, für die Leitfähigkeitsverminderung keine Bedeutung haben können.

Versuch mit Kadmiumoxyd. Kadmiumoxyd gibt ganz analoge Resultate, nur ist die Wirkung geringer. Eine Bromlösung von der Leitfähigkeit $k = 9{\cdot}4 . 10^{-6}$ sank z. B. mit CdO sofort auf $k = 1{\cdot}4 . 10^{-6}$.

Versuche mit Aluminiumoxyd. Aluminiumoxyd ist durch Fällung aus $AlCl_3$ und $Al_2(SO_4)_3$ und Glühen hergestellt worden. Gelegentlich wurde auch trockenes (bei 120° längere Zeit getrocknet) Aluminiumhydroxyd verwendet. Wir wandten dieses Oxyd an, weil damit eine Reaktion, sei es mit Brom, sei es mit sauren Verunreinigungen, wohl nicht stattfinden kann. Aluminiumoxyd verursachte eine Verminderung der Leitfähigkeit von derselben Grössenordnung wie Kadmiumoxyd; so sank z. B. die Leitfähigkeit einer Probe von $10{\cdot}9 . 10^{-6}$ bis auf $1{\cdot}1 . 10^{-6}$. Während die mit Ag_2O und CdO verursachten kleinen Leitfähigkeitswerte sich längere Zeit unverändert behaupten, kommen die mit Al_2O_3 versetzten Proben im Laufe weniger Stunden wieder auf die frühern

grössern Werte. So z. B. eine Probe von der Anfangsleitfähigkeit $10 \cdot 5 . 10^{-6}$ ergab mit Al_2O_3 versetzt $2 \cdot 94 . 10^{-6}$, um im Laufe von 5 Stunden wieder auf $9 \cdot 3 . 10^{-6}$ emporzukriechen.

Versuche mit Quecksilberoxyd. Diese Versuche sind besonders lehrreich, weil in diesem Falle, obgleich durch chemische Reaktion $HgBr_2$ gebildet wird, das in Nitrobenzol löslich ist und in der Lösung mit H_2S nachgewiesen werden kann, demnach eine ausserordentlich starke Verminderung der Bromleitfähigkeit durch HgO verursacht wird: offenbar kann die in Lösung gebrachte $HgBr_2$-Menge auch nicht entfernt die Verminderung kompensieren. Die durch winzige Mengen HgO hervorgebrachten Verminderungen der Leitfähigkeit sind von derselben Grössenordnung wie die mit Ag_2O. So sank z. B. eine Probe von $k = 10 \cdot 5 . 10^{-6}$ auf $0 \cdot 2 . 10^{-6}$; eine andere von $k = 11 \cdot 7 . 10^{-6}$ auf $0 \cdot 38 . 10^{-6}$. In beiden Fällen wurde qualitativ Quecksilber in Lösung nachgewiesen.

Wollte man trotz der Erwägungen, die in der Abhandlung von Bruner und Galecki erörtert sind, die Leitfähigkeit des Broms in Nitrobenzol etwaiger Anwesenheit von HBr zuschreiben und die in Rede stehenden Verminderungen der Leitfähigkeit durch Neutralisation dieser Säure erklären, so sollte man erwarten, 1. dass die Neutralisation von reinen HBr-Lösungen mit HgO mit einer Leitfähigkeitsverminderung verbunden sind, und 2. dass Bromlösungen, mit $HgBr_2$ versetzt, ebenfalls zu schlechten Leitern werden. Das ist jedoch keineswegs der Fall. $HgBr_2$ leitet in Nitrobenzol viel besser als HBr, und dementsprechend stieg, als z. B. 15 ccm einer HBr-Lösung (Gehalt an HBr $= 0 \cdot 0244$ g HBr; $k = 6 \cdot 6 . 10^{-6}$) mit kleiner Menge HgO versetzt worden ist, die Leitfähigkeit sofort auf $k = 61 \cdot 7 . 10^{-6}$; titrimetrisch wurde dann der HBr-Gehalt zu $0 \cdot 0160$ g HBr bestimmt; es wurde also rund $^1/_3$ des HBr neutralisiert und in $HgBr_2$ umgewandelt. Und als eine Bromlösung von $k = 10 \cdot 9 . 10^{-6}$ mit $0 \cdot 003$ g $HgBr_2$ in Nitrobenzol gelöst versetzt worden ist, so stieg die Leitfähigkeit ganz unbedeutend auf $k = 11 \cdot 1 . 10^{-6}$; die Zufügung von weitern $0 \cdot 006$ g $HgBr_2$ verursachte eine weitere Vergrösserung auf $11 \cdot 2 . 10^{-6}$.

Wir müssen somit annehmen, dass die zum Teil eintretende Bildung von $HgBr_2$ nicht von Belang ist und keinen Faktor in der uns hier interessierenden Erscheinung der so starken Verminderung der Leitfähigkeit bildet.

Wir haben auch in dieser Richtung andere pulverförmige Stoffe versucht, in der Ansicht, es handle sich hier um eine Absorptionserscheinung, wie z. B. Silberbromid, $BaSO_4$, SiO_2, SiC, Knochenkohle

und Holzkohle. Alle die genannten Stoffe zeigten sich jedoch völlig unwirksam; durch ihren Zusatz sind überhaupt keine Änderungen in der Leitfähigkeit hervorgerufen worden.

Es war von Interesse, festzustellen, ob die früher beschriebenen Wirkungen nur auf den Fall des Broms in Nitrobenzol beschränkt sind oder auch in Lösungen „gewöhnlicher" Elektrolyte auftreten können. Als solcher wurde in Anlehnung an die ausgedehnten Untersuchungen Waldens Tetraäthylammoniumjodid gewählt. Die von uns erhaltenen Werte schliessen sich den Waldenschen gut an. Für eine 0·5%ige Lösung ($\varphi = 51{\cdot}41 . 10^3$ ccm) ergab sich $k = 468{\cdot}5 . 10^{-6}$ und somit $\Lambda_\varphi = 24{\cdot}11$, während Walden[1]) für $\varphi = 55{\cdot}10^3$ Λ_φ gleich 25·0 findet. Die beobachteten Werte hielten sich mit der Zeit unverändert. Da die stärker wirkenden Stoffe, wie Ag_2O auf $N(C_2H_5)_4J$ zersetzend eingreifen, wurde geglühtes Aluminiumoxyd verwendet. Die Leitfähigkeit einer Probe, die mit sehr kleinen Mengen von Al_2O_3 versetzt worden ist, sank sofort von $K = 468 . 10^{-6}$ auf $382 . 10^{-6}$. Das Abkühlen und Gefrierenlassen dieser Lösungen hatte dagegen auf ihre Leitfähigkeit keine Wirkung.

Deutung der beschriebenen Erscheinungen. Die oben mitgeteilten Erscheinungen können kurz dahin zusammengefasst werden, dass die Leitfähigkeit eines Stoffes wie Brom in Nitrobenzol durch die mannigfaltigsten Einflüsse stark verändert werden kann, während dagegen Tetraäthylammoniumjodid sich viel unempfindlicher zeigt.

Im Lichte der von Bruner und Galecki gewonnenen Erfahrungen scheint die Leitfähigkeit in unsern Fällen durch gewisse Inhomogenitäten im Lösungsmittel bedingt zu sein, die durch Addition mit den Halogenen leitende Ionen liefern. Diese Inhomogenität kann entweder gelöste Feuchtigkeit sein, oder es können etwaige ausgezeichnete Molekeln des Lösungsmittels diese Rolle übernehmen[2]). Jedenfalls ist die chemische Natur der Inhomogenität keineswegs gleichgültig, denn eben durch diese chemische Natur wird ihre Additionsfähigkeit bedingt. Dies erhellt z. B. aus den Versuchen, wo Zufügen von C_6Br_6 oder $C_6H_5CH_3$ sich unwirksam zeigte.

Hält man an dieser Anschauung als Arbeitshypothese fest, so werden wohl die in verschiedenen Fraktionen des Destillats verschiedene (fallende) Leitfähigkeitswerte durch Zusammenwirken zweier Faktoren: des Feuchtigkeitsgehalts und der durch Erhitzen zum Siedepunkt bewirkten Bildung von Fremdstoffen durch Änderung des Lösungsmittels

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 203 (1906).

[2]) Vgl. auch Walden, loc. cit. Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 434 (1903).

verursacht, was aus dem Versuch erhellt, wo längeres Erhitzen des Nitrobenzols eine Vergrösserung der Leitfähigkeit bewirkte.

Wir sind zurzeit über die Löslichkeit des Wassers in Nitrobenzol (und andern analogen Stoffen) nicht informiert, und es können sogar die Feuchtigkeitswerte verschiedener Portionen nur geschätzt werden. Es sollen demnächst Versuche angestellt werden, in denen parallel der Leitfähigkeitsmessungen der verschiedenen Elektrolyte auch der Feuchtigkeitsgehalt zahlenmässig festgestellt werden wird.

Durch Ausfrieren des Lösungsmittels wird die Leitfähigkeit des Broms sehr stark erhöht. Es ist wohl denkbar, dass die gelöste Feuchtigkeit ebenso wie die aus dem Nitrobenzol stammenden Inhomogenitäten auch mit dem Nitrobenzol lockere Additionsverbindungen bilden, die durch Ausfrieren zerstört werden, wodurch sie für Addition an Brom verfügbar werden und zur Vergrösserung der Leitfähigkeit beitragen.

Der Einfluss verschiedener Zusätze, die, wie Ag_2O, CdO, Al_2O_3, HgO, so stark auf die Leitfähigkeit des Broms vermindernd wirken, unterscheidet die elektrolytische Leitung in diesem Falle von denen, wo die Ionen Bruchteile eines gewöhnlichen Salzes sind. Es scheint hier ein Adsorptionsvorgang vorzuliegen, durch welchen die wenig zahlreichen Ionen — da die Leitfähigkeitswerte überhaupt nicht gross sind — einfach weggefangen werden und an nichtbeweglichen festen Stoffen haften bleiben. Ebenso wie die Bildung der Elektrizitätsträger scheint auch diese Adsorption durch die Gegenwart des Sauerstoffs mitbedingt, denn alle wirksamen Stoffe sind Oxyde, wenngleich es auch Oxyde gibt, die keine Wirkung zeigen.

Der Unterschied zwischen Stoffen, die die Leitfähigkeit der Bromlösungen herabsetzen, und denjenigen, die unwirksam sind, zeigt sich auch in dem Zeichen der Kontaktladung, die diese Stoffe in Nitrobenzol annehmen. Da die bromhaltigen Elektrizitätsträger negativ geladen sind, so war zu vermuten, dass Stoffe, die sich in Nitrobenzol auch negativ aufladen, unwirksam sein werden, die wirksamen dagegen positiv geladen werden. Wir haben deshalb nach der Methode von J. Perrin[1]) durch Bestimmung der Richtung des kataphoretischen Stroms das Zeichen der Aufladung dieser festen Stoffe zu bestimmen versucht. In der Tat, die unwirksamen: Kieselsäure und Chromoxyd zeigten sich unter Anwendung von einem Potentialgefälle 20 Volt/cm sehr deutlich negativ; die wirksamen dagegen: Silberoxyd und Aluminiumoxyd sind jedenfalls viel schwächer geladen, denn unter Anwendung der uns verfügbaren Span-

[1]) Journ. Chim. Phys. **2**, 616 (1904).

nung konnte eine Verschiebung in keiner Richtung in der Kapillare beobachtet werden. Der Befund bestätigt somit, wenn auch nur teilweise, unsere Vermutung.

Zusammenfassung.

Es wurden die zahlreichen Einflüsse studiert, durch welche die Leitfähigkeit einer nitrobenzolischen Bromlösung verändert wird: insbesondere zeigen die verschiedenen Teile eines Destillats des Nitrobenzols mit Brom um das Sechsfache verschiedene Leitfähigkeiten (die ersten Portionen zeigen die grössten Werte). Durch Gefrierenlassen der Lösungen wird die Leitfähigkeit nachher stark vergrössert. Durch Zusatz mancher fester Stoffe, insbesondere Ag_2O, Al_2O_3, CdO wird die Leitfähigkeit des Broms ausserordentlich (um das 75fache) vermindert; andere Stoffe, wie SiO_2, $BaSO_4$ usw., zeigen sich unwirksam.

Es wird versucht, eine Deutung der beobachteten Erscheinungen zu geben, die auf die Annahme einer Bildung leitender Additionsverbindungen und einer Adsorption der gebildeten Elektrizitätsträger durch den zugesetzten festen Stoff basiert ist.

Krakau, Physik.-chem. Univers.-Laboratorium.
Mai 1913.

Über die elektrische Leitfähigkeit und Elektrolyse von Brom, Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid in flüssigem SO_2.

Von

L. Bruner und **E. Bekier.**

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 9. 5. 13.)

Die Untersuchung, die A. Galecki und einer von uns über die elektrolytischen Eigenschaften der Halogene in Nitrobenzol angestellt hatten[1]), liess es sehr wünschenswert erscheinen, die Ergebnisse auch in einem ganz andern Lösungsmittel zu prüfen und zu vergleichen. Als solches wurde Schwefeldioxyd gewählt, weil eben mit diesem Stoff P. Walden hohe Leitfähigkeitswerte der Halogene gefunden hat, indem z. B. nach seinen Messungen JBr in Schwefeldioxyd Λ bis zu 24 aufweist, also die Leitfähigkeit von der Grössenordnung eines Salzes wie $N(CH_3)J$.

Da, wie früher hervorgehoben, Spuren von Verunreinigungen sehr stark die Leitfähigkeitswerte der reinen Lösungsmittel ebenso wie der Lösungen beeinflussen, so wurde besondere Sorgfalt auf die Darstellung reiner und trockener Lösungen verwendet, und deshalb sind alle Messungen in verschlossenem, aus Glas zusammengeblasenem Apparat ausgeführt; das offene Überfüllen des flüssigen SO_2, wie es P. Walden nicht gescheut hat, wurde gänzlich vermieden. Bei der Darstellung des verflüssigten SO_2 wurden die interessanten und präzisen Untersuchungen von Dutoit und Gyr[2]) besonders berücksichtigt.

Darstellung und Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds. Der zu den Versuchen verwendete Apparat ist auf der Fig. 1 ersichtlich. Der Teil rechts von dem mit Quecksilber gedichteten Hahns a diente zur Darstellung des SO_2 und zur Kontrolle seiner Leitfähigkeit in dem Leitfähigkeitsgefäss A, der Teil links von a zur Trocknung der Halogene und zur Darstellung der Lösungen. Der ganze Apparat konnte durch

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **84**, 513 (1913).

[2]) Journ. Chim. Phys. **7**, 190 (1909).

m mit Luftpumpe (es wurde eine Pfeiffersche Ölpumpe benutzt) evakuiert werden.

Nachdem der Apparat evakuiert worden war, wurde bei *m* abgeschmolzen und der Hahn *a* gesperrt und die Bombe mit flüssigem SO_2 geöffnet; durch Öffnen des Hahns *c* wurde das SO_2 durch ein langes Rohr nach aussen geleitet. Zur Verflüssigung diente der Kühler *D*, in dem mit Eis und Kochsalz oder Calciumchlorid gekühlt wurde. Das verdampfende SO_2 passierte zuerst ein langes Rohr mit P_2O_5 (in der Figur nicht mitgezeichnet), das zu jedem Versuch frisch gewechselt worden ist, und gelangte dann zu zwei weitern langen Rohren mit

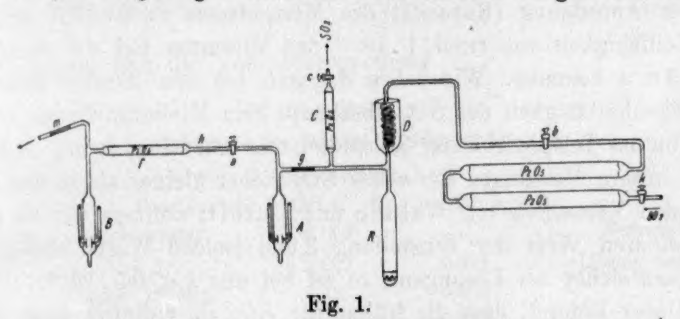


Fig. 1.

P_2O_5 (Länge 40 cm, Breite 2·5 cm); diese Röhren wurden etwa nach 5—6 Versuchsreihen gewechselt. Das in *D* verflüssigte SO_2 sammelte sich im Reservoir *R* über reinstem P_2O_5. Wenn genügend flüssiges SO_2 gesammelt worden ist, wurden die Hähne *k*, *b*, *c* geschlossen, die Gaszufuhr abgestellt und nun das flüssige SO_2 aus *R* in das Leitfähigkeitsgefäss *A* überdestilliert. Die Destillation ging sehr bequem von statten, indem *A* mit CO_2-Äthermischung gekühlt wird, und die Flüssigkeit in *R* mit atmosphärischer Wärme verdampft wird. Der Apparat wurde dann bei *g* abgeschmolzen und abgetrennt. Nachdem in *A* die Eigenleitfähigkeit gemessen worden war (bei 0°), wurde der Hahn *a* geöffnet und das flüssige SO_2 aus *A* weiter in *B* überdestilliert, wo es mit den dort in weiter unten beschriebener Weise gebrachten Halogene sich zu den zu messenden Lösungen mischte.

Die Messungen sind nach der üblichen Anordnung von Kohlrausch ausgeführt worden. Als Widerstand wurde ein Dekadenwiderstandskasten von Siemens & Halske von insgesamt 10000 Ohm in Chaperonwicklung benutzt. Ein Saiteninduktorium wurde verwendet; die Leitfähigkeitsgefässe waren mit blanken Platinelektroden versehen. Das Minimum war sehr deutlich, es konnte an der Brücke mit aller Sicherheit ein Minimum sogar bei der Einstellung $a = 2$ mm beobachtet

werden. Es konnten somit sicher Widerstände von 5.10^6 Ohm gemessen werden.

Die Eigenleitfähigkeit des SO_2 wird bei 0° von P. Walden zu $0{\cdot}96.10^{-7}$ rez. Ohm angegeben. Dutoit und Gyr fanden bei —15° $0{\cdot}85.10^{-7}$ rez. Ohm. Die zuletzt genannten Autoren weisen auf eine ganze Reihe von Ursachen (wie Feuchtigkeit, Bildung von SO_3 aus SO_2 und feuchter Luft usw.) hin, die die „Eigenleitfähigkeit" erhöhen sollen und sie sogar auf die Grössenordnung 10^{-5} bringen können. Ein Schwefeldioxyd von dieser „Eigenleitfähigkeit" wurde auch zu vielen Versuchen mit abnormen Elektrolyten von P. Walden verwendet. Bei unserer Anordnung (Kapazität des Messgefässes = 0·3253) sollte bei der Leitfähigkeit von rund 1.10^{-7} das Minimum auf die Einstellung $a = 3$ mm kommen. Wir haben dagegen bei den meisten Messungen der Eigenleitfähigkeit des SO_2 überhaupt kein Minimum finden können; der Ton im Telephon klang allmählich bis auf $a = 0$ ab. Jedenfalls ist in unsern Messungen die k des SO_2 sicher kleiner als in den dahinzielenden Versuchen von Walden und Dutoit; nehmen wir als untern feststellbaren Wert der Einstellung 2 mm (solche Werte beobachteten wir ganz sicher bei Lösungen), so ist bei uns $k < 0{\cdot}5.10^{-7}$.

Unser Befund, dass die früher für SO_2 als definitiv angegebenen Werte sicher zu gross sind, wurde durch die später ausgeführte, aber bereits inzwischen publizierte Arbeit von J. Carvallo[1]) bestätigt, in der dieser Forscher durch elektrische Reinigung in galvanometrischer Messung Werte, die 400 mal kleiner sind als die von P. Walden, feststellen konnte. In den unten folgenden Tabellen wird die für unsere Anordnung nicht mehr messbare Eigenleitfähigkeit des SO_2 als $k_{SO_2} = 0$ bezeichnet. Niemals bei unsern Versuchen hatten wir für SO_2 grösseres k als $0{\cdot}7.10^{-7}$ erhalten, was wohl der vollkommenen Trocknungsweise durch Auskochen mit P_2O_5 zugeschrieben werden muss.

Die Leitfähigkeit von Br_2, JBr, JCl und JCl_3.

Das Brom (Marke Kahlbaum) wurde zweimal in einer Kältemischung auskristallisiert und in kleinen zugeschmolzenen Kügelchen abgewogen. Die Kügelchen wurden in das Rohr h vor dem Phosphorpentoxydrohr gebracht (Fig. 1); nach der Evakuation des Apparats wurden die Kügelchen durch vorsichtiges Erwärmen zersprengt, und der Bromdampf verteilte sich in dem ganzen Raume links von a, wo er über P_2O_5 getrocknet wurde. Durch Abkühlen von B und durch den Dampfstrom des aus A überdestillierenden Schwefeldioxyds wurde das Brom vollkommen in die

[1]) Chem. Zentralbl. 1910, II, 1798.

Lösung in B übernommen. Die Stelle a, die den Apparat in zwei Hälften teilt, wurde aus einem Geisslerschen Hahn (entweder mit oder ohne Quecksilberdichtung) gebildet; zu einer Versuchsreihe wurde ein kapillarer Verschluss, wie in der Abhandlung von L. Bruner und A. Galecki beschrieben, verwendet. Das Gefäss B war mit Teilung versehen und sorgfältig kalibriert. Während der Messung war das Gefäss B in ein mit Kältemischung gekühltes Vaselinebad versenkt.

Die φ-Werte beziehen sich hier und weiter unten, wie die η in der Arbeit von Bruner und Galecki, auf 1 Äquivalent Halogen Br_1, J_1, $\frac{JBr}{2}$, $\frac{JCl_3}{4}$.

Es folgen nun die Versuchsergebnisse.

Tabelle 1.

Leitfähigkeit des Broms in Schwefeldioxyd.

I. Versuchsreihe.

Bromgewicht 0·0251 g. k_{SO_2} bei 0° = 0·0.

$\varphi . 10^3$ ccm	Temperatur	$k . 10^6$	Λ	Bemerkungen
28·7	+ 1°	2·077	0·059	Lösung orangegelb
	nach 12 Min.	2·43	0·069	
	„ 20 „	2·43	0·069	

II. Versuchsreihe.

Bromgewicht 0·0347 g. k_{SO_2} bei 0° = 0·0.

$\varphi . 10^3$ ccm	Temperatur	$k . 10^6$	Λ
20·75	+ 6°	26·6	0·55
	nach 5 Min.	20·4	0·42
	„ 25 „	18·7	0·39
32·28	0°	20·0	0·64
	nach 5 Min.	17·4	0·56
	„ 15 „	15·9	0·51
	„ 25 „	15·4	0·50
43·81	0°	16·7	0·73
	nach 25 Min.	12·8	0·56
	„ 18 St.	11·8	0·52

III. Versuchsreihe.

Bromgewicht 0·0168 g. k_{SO_2} = 0. An Stelle des Hahns a war ein Kapillarverschluss angewendet.

$\varphi . 10^3$ ccm	Temperatur	$k . 10^6$	Λ
42·86	0°	0·29	0·012
	nach 10 Min.	0·34	0·014
	„ 20 „	0·41	0·017

IV. Versuchsreihe.

Bromgewicht 0·0199 g. k_{SO_2} = 0.

$\varphi . 10^3$ ccm	Temperatur	$k . 10^6$	Λ
34·14	0°	0·00	0·000
	nach 15 Min.	0·00	0·000
54·23	„ 15 „	0.00	0·000
74·72		0·00	0·000

Nachdem das Gefäss geöffnet wurde, stieg die Leitfähigkeit sehr schnell auf $k = 0{\cdot}341 . 10^{-6}$, nachdem ein Stäbchen mit Tropfen Wasser genähert worden ist, wurde k zu $19{\cdot}8 . 10^{-6}$.

V. Versuchsreihe.

Bromgewicht 0·0093 g. $k_{SO_2} = 0$.

$\varphi . 10^3$ ccm	Temperatur	$k . 10^6$	Λ
70·5	— 2·0°	0·272	0·020
	nach 10 Min.	0·102	0·0072

Aus diesen Versuchen folgt, dass es möglich ist, nichtleitende Bromlösungen herzustellen, die Leitfähigkeit muss Nebenumständen zugeschrieben werden, von denen das Hauptgewicht wohl der Feuchtigkeit zufallen muss. Dies geht aus der Versuchsreihe IV klar hervor. Es sei erwähnt, dass nach den Versuchen von Steele[1]) auch „normale“ Elektrolyte wie HBr bei Gegenwart von Feuchtigkeit eine ca. 100 mal grössere Leitfähigkeit als in trockenem SO_2 aufweisen, was durch die Bildung von Oxoniumsalzen zu erklären versucht wird. Wollten wir

Verbindungen wie $\begin{matrix} H \\ | \\ HO — H \\ | \\ Br \end{matrix}$ annehmen, so sollten auch entsprechende

Bromverbindungen $\begin{matrix} Br \\ | \\ HO — H \\ | \\ Br \end{matrix}$ existenzfähig sein.

Die kleinsten von uns beobachteten Zahlen sind mehrere Male kleiner als die Zahlen von Walden, der folgende Werte angibt:

$\varphi . 10^3$	Λ
36·4	0·310
49·92	0·429
106·2	0·744

Die Ursache dieses Waldenschen Befundes ist nach dem Vorstehenden darin zu suchen, dass dieser Forscher ein Schwefeldioxyd sogar von der Eigenleitfähigkeit $0{\cdot}24 . 10^{-5}$, $0{\cdot}26 . 10^{-5}$ verwendet hat.

Leitfähigkeit des Jodbromids. Die erste Versuchsreihe wurde mit in dem Apparat synthetisiertem JBr ausgeführt. Zu dem Behufe wurde dem Apparatteile links von dem Hahn a folgende Gestalt gegeben

[1]) Chem. Zentralbl. 1912, I, 1953. Die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich.

(Fig. 2). Das Brom wurde wie früher in kleinen Kügelchen abgewogen und in das Rohr f vor dem P_2O_5 gebracht. Die genau äquivalente Jodmenge wurde in einem offenen Röhrchen abgewogen und in die Erweiterung des Rohrs g bei k gebracht. Während der Evakuation wurde k mit CO_2-Äthermischung gekühlt. Nachdem der Apparat evakuiert und abgeschmolzen worden war, wurde das Jod von k in das Leitfähigkeitsgefäss B durch Erwärmen mit lauem Wasser sublimiert und bei m abgeschmolzen. Dann wurde das Bromkügelchen zersprengt und das Brom wie früher mit dem SO_2 in das Gefäss B gebracht.

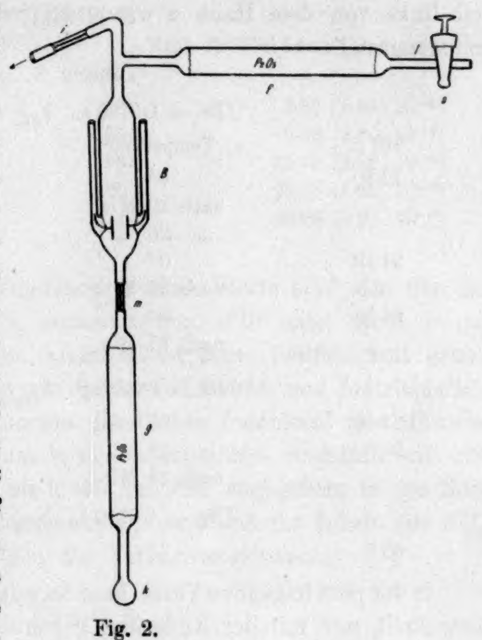


Fig. 2.

Tabelle 2.

$k_{SO_2} = 0{\cdot}98 . 10^{-7}$.

$10^3\,\varphi$	Temperatur	$k . 10^6$	Λ
32·05	0·0°	7·76	0·245
	nach 5 Min.	7·66	0·24
	„ 15 „	7·41	0·235
48·05	0·0°	5·04	0·235
	nach 8 Min.	5·04	0·235
64·1	0·0°	4·04	0·255
	nach 10 Min.	4·13	0·26

Der Apparat blieb dann bei Zimmertemperatur stehen, und nach zwei Tagen hatte die letzte Lösung eine Leitfähigkeit $= 1{\cdot}41 . 10^{-6}$, $\Lambda = 0{\cdot}168$.

Die weiter folgenden Versuchsreihen sind mit käuflichem JBr (Kahlbaum) ausgeführt, und zwar in der früher bei Brom beschriebenen Anordnung (Fig. 1). Das JBr wurde in geschmolzenem Zustande in ein dünnwandiges Kügelchen gebracht und in demselben abgewogen und im SO_2-Strom in das Leitfähigkeitsgefäss überdestilliert. Der Apparaten-

teil links von dem Hahn *a* wurde zu jeder Versuchsreihe frisch zusammengestellt.

Tabelle 3.

$JBr = 0{\cdot}0703$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.

$10^3 \varphi$	Temperatur	$k \cdot 10^6$	Λ
12·80	0°	4·34	0·055
	nach 10 Min.	4·43	0·055
	„ 20 „	4·38	
21·19	0°	3·66	0·075
	nach 30 Min.	3·54	0·075
28·55	0°	2·81	0·080
	nach 15 Min.	2·54	0·071
	$JBr = 0{\cdot}0388$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.		
22·66	0°	12·8	0·345
36·00	+ 3°	1·77	0·065
	nach 15 Min.	0·375	0·015
	$JBr = 0{\cdot}0130$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.		
65·3	+ 7°	4·87	0·315

In der jetzt folgenden Versuchsreihe wurde wieder das *JBr* synthetisch dargestellt, nur mit der Änderung gegenüber der ersten Versuchsreihe, dass das Brom und Jod in kleinen zugeschmolzenen Kügelchen abgewogen wurde, in den linken Apparatteil gebracht und dann durch Erhitzen der Röhrchen frei gemacht. Diese Änderung wurde gewählt, weil die freien Elemente Jod und Brom viel weniger hygroskopisch sind und viel langsamer mit Wasser reagieren, als *JBr* dies tut.

Tabelle 4.

$k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.

$10^3 \varphi$	Temperatur	$k \cdot 10^6$	Λ
57·95	0·0°	2·23	0·13
	nach 10 Min.	2·04	0·12
79·4	0·0°	1·01	0·08
	nach 10 Min.	0·76	0·06

Aus den mitgeteilten Versuchsreihen folgt, dass trotz der angewandten Vorsichtsmassregeln es unmöglich war, garnichtleitende *JBr*-Lösungen herzustellen. Die mittlere Grössenordnung der Werte ist grösser als die Werte, die für leitende Bromlösungen gefunden worden sind. In der untenstehenden Tabelle sind die kleinsten Werte zusammengestellt, nebenbei sind die Werte Waldens verzeichnet, in den Klammern ist der jeweilige Wert der Eigenleitfähigkeit des von Walden verwendeten Schwefeldioxyds angegeben.

Tabelle 5.

Unsere Messungen[1]		Nach P. Walden	
$10^3\varphi$	Λ	$10^3\varphi$	Λ
25·60	0·11	.16	3·57 $(1{\cdot}46 . 10^{-6})$
42·39	0·15	35·4	3·88 $(2{\cdot}80 . 10^{-6})$
57·10	0·16	86·0	12·18 $(2{\cdot}80 . 10^{-6})$
72·00	0·13	100	22·47 $(1{\cdot}46 . 10^{-6})$
115·90	0·26	271·1	24·63 $(2{\cdot}80 . 10^{-6})$
158·80	0·16		

Die von P. Walden gefundenen grossen Werte sind also der ungenügenden Reinheit des SO_2 zuzuschreiben. JBr leitet nicht so gut wie ein wirklich binäres Salz, vielmehr ist seine Leitfähigkeit genau von derselben Grössenordnung wie die des Jodchlorids und Jodtrichlorids.

Leitfähigkeit des Jodchlorids. Käufliches Jodchlorid (Kahlbaum) wurde in geschmolzenem Zustande in Glaskügelchen eingefüllt und eingeschmolzen. Die Kügelchen sind, wie bei JBr angegeben, in das Rohr h (Fig. 1) gebracht, durch Erhitzen zersprengt und ihr Inhalt mit SO_2-Strom in B gebracht. Es folgen die Versuchsergebnisse.

Tabelle 6.

1. Versuchsreihe.

$JCl = 0{\cdot}0185$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.

$10^3\varphi$	Temp.	$k . 10^6$	Λ	
38·4	0°	0·068	0·0026	Lösung braunviolett
	nach 10 Min.	0·135	0·0052	
	„ 20 „	0·204	0·0083	
60·35	0°	0·135	0·0082	
	nach 10 Min.	0·170	0·0102	
82·3	0°	0·238	0·0195	
	nach 25 Min. unverändert.			

2. Versuchsreihe.

$JCl = 0{\cdot}0171$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.

$10^3\varphi$	Temp.	$k . 10^6$	Λ
44·5	0·0°	3·50	0·155
	nach 10 Min.	2·77	0·125
	„ 30 „	2·12	0·095
65·25	0·0°	1·22	0·08
	nach 20 Min.	0·865	0·055

[1]) In der Abhandlung von Walden konnten wir nicht die Angabe finden, wie dieser Forscher die Äquivalentkonzentrationen für den Fall der Verbindungen der Halogene miteinander berechnet. Da er aber beim Brom und Jod ausdrücklich die Äquivalente Br_1 und J_1 hervorhebt, dies dagegen bei JBr, JCl_3 usw. nicht tut, und weiter an der Anschauung festhält, dass hier eine „Salz“ dissociation vorliegt, so glauben wir, annehmen zu dürfen, dass in seinen Tabellen $10^3\varphi$ das Volumen

3. Versuchsreihe.

$JCl = 0{\cdot}0134$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$

$10^3\varphi$	Temp.	$k \cdot 10^6$	Λ	
83·77	0°	1·198	0·10	Lösung himbeerrot
	nach 10 Min.	1·52	0·127	
	„ 20 „	1·898	0·163	
117·32	0°	2·11	0·25	
	nach 10 Min.	2·19	0·26	
	nach 48 Stunden	3·79	0·445	

4. Versuchsreihe.

$JCl = 0{\cdot}0351$ g. $k_{SO_2} = 0{\cdot}00$.

$10^3\varphi$	Temp.	$k \cdot 10^6$	Λ
19·66	0°	0·724	0·014
	nach 25 Min.	0·830	0·016
31·23	0°	0·759	0·023
	nach 20 Min.	0·689	0·021
42·80	0°	0·759	0·032
	nach 15 Min.	0·479	0·020

Ebenso wie in den Versuchen mit JBr, liessen sich hier nicht nichtleitende Lösungen herstellen. Auch bei anscheinend der gleichen Versuchsanordnung können sogar zehnfache Unterschiede in den Λ-Werten vorkommen. Die kleinsten beobachteten Werte sind 50—80 mal kleiner als diejenigen von P. Walden, wie dies aus folgender Zusammenstellung ersichtlich ist:

Tabelle 7.

Unsere Mess.		Nach P. Walden		
$10^3\varphi$	Λ	$10^3\varphi$	Λ	
76·8	0·010	10	0·706	($k_{SO_2} = 1{\cdot}46 \cdot 10^{-6}$)
120·7	0·016	100	0·813	
164·6	0·039	1000	4·37	

Leitfähigkeit des JCl_3. Die erste Versuchsreihe wurde in der früher beschriebenen Anordnung (s. Fig. 2) ausgeführt. Ein offenes Röhrchen mit abgewogenem JCl_3 wurde in die Kugel k gebracht und während der Evakuation mit CO_2-Äthermischung gekühlt. Mit lauem Wasser lässt sich das JCl_3 in das Gefäss B leicht hineinsublimieren. Es wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 8.

$JCl_3 = 0{\cdot}0248$ g. $k_{SO_2} = 1{\cdot}80 \cdot 10^{-7}$

$10^3\varphi$	Temp.	$k \cdot 10^6$	Λ
21·64	0·0	1·30	0·026
	nach 5 Min.	1·479	0·028
	„ 10 „	1·516	0·031

auf 1 Mol JBr, bzw. JCl_3 bedeutet. Für den Vergleich sind dementsprechend unsere Λ- und $10^3\varphi$-Werte verdoppelt, eventuell vervierfacht worden.

In weitern Versuchen wurde, um die Manipulationen mit abgewogenem JCl_3 zu vermeiden, das JCl_3 in einem dünnwandigen längern Röhrchen aus dem untern Ende in das obere sublimiert, das Röhrchen in der Mitte abgeschmolzen und genau gewogen, dann schnell geöffnet und in das U-Rohr des Apparates (Fig. 3) gebracht. Das Rohr

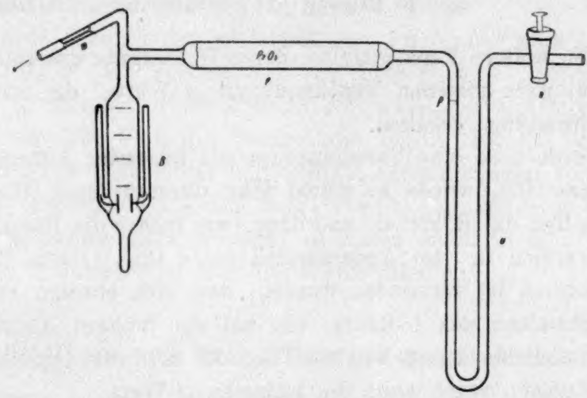


Fig. 3.

wurde dann, während JCl_3 mit Kohlensäuremischung gekühlt wurde, bis p zusammengeschmolzen und dann über m evakuiert und abgeschmolzen. Nach Beendigung des Versuches wurde das Glasröhrchen herausgenommen und gewogen. Die Überführung des JCl_3 geschah im SO_2-Strome. Hier folgen die Versuchsergebnisse:

Tabelle 9.

$JCl_3 = 0.0206$ g. $k_{SO_2} = 0.50 \cdot 10^{-7}$

$10^3\varphi$	Temp.	$k \cdot 10^6$	Λ
24·64	+ 3°	1·516[1]	0·035
	nach 30 Min.	1·333	0·033
38·22	+ 3°	2·269	0·084
	nach 5 Min.	2·002	0·074
	„ 20 „	1·406	0·052
52·39	4°	1·079	0·054
	nach 20 Min.	0·759	0·037
	„ 10 „	0·689	0·033

$JCl_3 = 0.0259$ g. $k_{SO_2} = 0.00$

$10^3\varphi$	Temp.	$k \cdot 10^6$	Λ
19·70	0°	1·406	0·028
	nach 15 Min.	1·333	0·026

[1]) Die Eigenleitfähigkeit des SO_2 ist in dieser Versuchsreihe in Abzug gebracht.

$10^3\varphi$	Temp.	$k.10^6$	Λ
30·95	0°	0·972	0·030
	nach 15 Min.	0·724	0·022
44·22	0°	0·689	0·030
	nach 15 Min.	0·513	0·023
51·8	+ 3°	0·549	0·028
	nach 15 Min.	0·410	0·041

In einer weitern Versuchsreihe, deren Wiedergabe unterbleiben mag, wurden bei nahe gleichen Verdünnungen Λ-Werte, die zwischen 0·2 bis 0·5 schwankten, erhalten.

Es wurde noch eine Versuchsreihe mit folgender Abänderung ausgeführt: das JCl_3 wurde in einem sehr dünnwandigen Glasröhrchen eingeschmolzen das Röhrchen und dann, wie früher die Bromkügelchen, durch Erwärmen in dem Apparatenteil bei *h* (Fig. 1) zum Platzen gebracht. Dadurch ist vermieden worden, dass sich etwaige Feuchtigkeit beim Zuschmelzen des *U*-Rohrs, wie bei der frühern Anordnung, in dem JCl_3 sammeln konnte. In der Tat, der in dieser Anordnung ausgeführte Versuch ergab auch die kleinsten Λ-Werte.

Tabelle 10.

$JCl_3 = 0·0099$ g. $k_{SO_2} = 0·00$

$10^3\varphi$	Temp.	$k.10^6$	Λ
48·32	0°	0·135	0·0065
	nach 15 Min.	0·170	0·0082
76·25	0°	0·067	0·0052
	nach 15 Min. unverändert		
	nach Öffnen des Gefässes und nach Verlauf von 15 Min.	0·238	0·018

Aus den mitgeteilten Versuchen folgt, dass sich die Leitfähigkeit des JCl_3 sehr weit heruntertreiben lässt. Während die meisten Werte um die Zahl $\Lambda = 0·02$ schwanken, wurden in dem letzten Versuch 4—6 mal kleinere Zahlen erhalten. Eine nichtleitende Lösung liess sich jedoch in keinem Falle herstellen. Unsere Werte sind wieder erheblich kleiner als diejenigen von Walden.

Tabelle 11.

Unsere Mess.		Nach P. Walden		
$10^3\varphi$	Λ	$10^3\varphi$	Λ	
193·3	0·026	100	0·674	(nach 1 St. 0·548; $k_{SO_2} = 1·46.10^{-6}$)
304·1	0·021	1000	2·29	($k_{SO_2} = 1·46.10^{-6}$)

Einfluss der elektrolytischen Reinigung der Lösungen auf die

Leitfähigkeit. Die Schwankungen in den Leitfähigkeitswerten deuten darauf hin, dass trotz der angewandten Vorsichtsmassregeln mit untergelaufene Verunreinigungen die Leitfähigkeit erhöhen.

Es schien uns wichtig, zu verfolgen, wie weit dieselben aus der Lösung herauselektrolysiert werden können, und wie stark dadurch die Leitfähigkeit herabgedrückt werden kann.

Es wurde dazu in der letzterwähnten Anordnung eine Lösung von 0·0360 g JCl_3 in der Verdünnung von $10^3\varphi = 87{\cdot}47$ hergestellt und insgesamt 2 Stunden unter öfterem Stromwechsel elektrolysiert. Die Spannung war 220 Volt, die Stromstärke betrug 1·3 bis 1·9 Milliamp. Die Leitfähigkeit sank, unter zeitweiligen Schwankungen von dem Anfangswerte $\Lambda = 0{\cdot}203$ bis auf $\Lambda = 0{\cdot}0913$; ein kleinerer Wert liess sich auch zeitweise nicht erzielen; es waren somit in dem Versuch in der Tabelle 8 bereits viel kleinere Werte erhalten.

Elektrolysen von Brom, Bromjod und Jodtrichlorid.

Die Elektrolysen der genannten Lösungen sind unter denselben Kautelen (Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit) ausgeführt worden wie die Messungen der Leitfähigkeit. Die Apparatur blieb wie früher (Fig. 1), nur dass an Stelle des Leitfähigkeitsgefässes das Elektrolysiergefäss (vgl. Fig. 4) angeschmolzen war. Das Elektrolysiergefäss war mit Schliff versehen, der noch mit Paraffin oder Quecksilber gedichtet wurde; im Deckel waren die zur Aufnahme von Elektroden dienenden Röhren angeschmolzen. Dem Gefäss war der übrige Apparat bei C angeschmolzen; über n konnte evakuiert und nach dem Umdestillieren der Lösung bei m vollkommen abgetrennt werden. Als Elektrodenmaterial wurden Silberbleche von etwa 8 qcm gewählt, die mit Silberschräubchen aus reinem Silber mit den Platindrähten verbunden worden sind. Die Elektrolysen wurden bei ca. —20° in Salz- und Eismischung ausgeführt. Die hineingeschickten Elektrizitätsmengen wurden mit einem Silbertitrationscoulombmeter gemessen. Behufs Analyse wurde das Elektrolysiergefäss beim Schliff geöffnet, die Elektroden schnell in gewogene Wägegläschen gebracht und zuerst bei geschlossenen, dann bei geöffneten Gläschen bis zur Gewichtskonstanz bei 120—140° getrocknet. Die Silberhaloide,

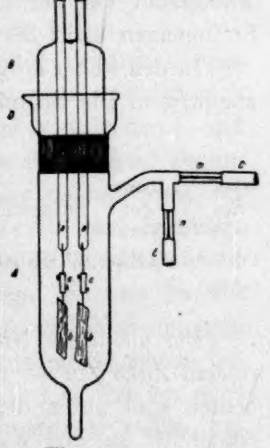


Fig. 4.

die beim Trocknen leicht von der Elektrode abfallen, sind dann nötigenfalls wie üblich analysiert worden.

Elektrolyse des Broms.

Tabelle 12.

Bromgewicht = 0·1168 g; $k_{SO_2} = 1{\cdot}38 . 10^{-7}$; Vol. ca. 46 ccm. Spannung 440 Volt.

Dauer des Versuchs	Stromstärke	Coulombs	Gewichtszunahme Anode	Gewichtszunahme Kathode	Ausbeute Anode	Ausbeute Kathode
4 Stunden	6 Milliamp.	74·87	0·0643	— 0·0020	1·04	—

Die ausgeschiedene Menge Brom entspricht recht gut dem Faradayschen Gesetz für 1 *Br* pro 1 *F*. Die Resultate sind somit in SO_2-Lösung genau dieselben wie in der nitrobenzolischen Lösung. Der Verlust an der Kathode kann durch Reduktion verursacht werden, denn die als Elektroden benutzten Silberbleche sind vor dem Versuch durch Verweilen in einer alkoholischen Bromlösung oberflächlich mit einer dünnen Schicht *AgBr* überzogen worden.

Elektrolyse des Jodbromids. Mit Jodbromid (in Alkohol) vorbehandelte Silberbleche zeigen, wenn sie nachher eine Stunde in *JBr*-Lösung im SO_2 versucht waren, einen sehr geringen Angriff, der von 0·0028 bis 0·0034 g Gewichtszunahme variierte. Diese Zunahme fällt in Anbetracht der auf den Anoden herauselektrolysierten viel grössern Stoffmengen nicht ins Gewicht.

In den weiter mitgeteilten Versuchen war das Bromjod in Kügelchen abgewogen. Die Spannung betrug 220 Volt.

Tabelle 13.

Gew. des *JBr*	Dauer des Vers.	Stromstärke	Coulombs	Gewichtszunahme Anode	Gewichtszunahme Kathode	Ausbeute Anode	Ausbeute Kathode
0·9298	30 Min.	30 Milliamp.	78·62	0·0847	0·0073	1·29	0·11 ?
0·3856	80 „	12 „	69·98	0·0750	0·0161	1·29	0·27 ?

Der anodische Niederschlag bestand in der ersten Elektrolyse aus reinem *AgBr*; in der zweiten aus 84 % *AgBr* und 16 % *AgJ*. Die Ausbeuten sind unter der Annahme 1 *Br* pro 1 *F* berechnet. Die unbedeutenden an den Kathoden niedergeschlagenen Silberhalogenide bestanden aus *AgBr*. Die Schwankungen in den kathodischen Niederschlägen und auch ihre Vermehrung bei dem länger dauernden Versuch scheinen darauf hinzudeuten, dass hier sekundäre rein chemische Vorgänge wohl die Hauptrolle spielen. Um darüber Klarheit zu verschaffen, versuchten wir, das ganze gelöste Bromjod herauszuelektro-

lysieren, um zu sehen, wie es sich zwischen Anode und Kathode verteilen würde. Wir lösten in der bei den Elektrolysen üblichen Anordnung 0·1341 g JBr und elektrolysierten mit 220 Volt während drei Stunden; die Stromstärke sank von 90 Milliamp. zu Beginn des Versuches bis auf weniger als 0·1 Milliamp. Der Versuch wurde dann unterbrochen. Die Gewichtszunahme der Anode betrug 0·1265 g, also 94 %, die Kathode hatte eine Gewichtsverminderung von 0·0011 g erfahren. Es ist somit möglich, das JBr aus SO_2 elektrolytisch abzuscheiden, wobei ganz analog wie in nitrobenzolischer Lösung die beiden Halogene an der Anode abgeschieden werden.

Elektrolyse von Jodtrichlorid. Die Versuche sind wie früher ausgeführt; JCl_3 wurde in Glaskügelchen abgewogen. Die Eigenleitfähigkeit des SO_2 war unmessbar.

Tabelle 14.

Spannung 440 Volt.

Gew. des JCl_3	Dauer des Versuchs	Stromstärke	Coulombs	Gewichtszunahme Anode	Gewichtszunahme Kathode	Ausbeute Anode
0·3840	80 Min.	15 Milliamp.	76·12	0·0288	0·0000	1·03
0·5140	120 Min.	26—7 „	88·53	0·0375	— 0·0060	1·15

Die Ausbeuten sind unter der Annahme 1 Cl pro 1 F berechnet worden. Die Niederschläge an den Anoden bestanden aus reinem $AgCl$. Auch hier sind die Ergebnisse ganz analog denen, die L. Bruner und A. Galecki in nitrobenzolischen Lösungen gefunden haben.

Schlussbetrachtungen. Aus den oben mitgeteilten Versuchen zeigt sich, dass die Halogene, sowie ihre Verbindungen untereinander sich in SO_2 genau so verhalten, wie es in Nitrobenzol von Bruner und Galecki gefunden worden ist. Eine nichtleitende Bromlösung konnte durch weitgehende Reinigung erhalten werden, dies gelingt nicht mit JCl, JCl_3, JBr, obwohl auch hier die Leitfähigkeitswerte stark heruntergetrieben werden können; unsere Λ-Werte sind bis zu 100mal kleiner als diejenigen von Walden, was mit der grössern Reinheit unseres SO_2 zusammenhängt. Wir sind auch hier geneigt, die Erscheinungen so zu deuten, wie es für die nitrobenzolischen Lösungen geschehen ist: nämlich als leitende Ionen die Additionsprodukte, sei es mit der noch anwesenden Feuchtigkeit, sei es mit dem Lösungsmittel selbst, anzusehen.

Wir können nicht der Meinung Waldens beipflichten, der, die Möglichkeit einer Addition erwägend, sich folgendermassen äussert: „Dass die Frage nach der Natur der etwaigen Ionen bei dieser fingierten neuen Verbindung um nichts weitergebracht wird, wir würden vom

einfachen Unbekannten ausgehen und zum komplizierten Unbekannten unsere Zuflucht nehmen"[1]). Wenn wir auch nicht positiv die Ionen angeben können — was wir auch in viel einfachern Fällen, sogar in wässeriger Lösung bei etwaiger Komplexbildung oder in konzentrierteren Lösungen öfters nicht tun können — so wird doch durch unsere Versuche, die in der Additionsauffassung zusammengefasst werden können, sicher nachgewiesen, dass 1. nicht die Halogenmoleküle allein die Leitfähigkeit bedingen, sondern auch andere Faktoren, in erster Reihe der Feuchtigkeitsgehalt mitspielen, was in den sehr grossen Schwankungen und leichten Veränderlichkeit der Leitfähigkeitswerte zum Vorschein kommt, 2. dass Halogenkationen in SO_2 nicht existieren, was durch die Elektrolysenresultate deutlich gezeigt wird.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **43**, 413 (1903).

Krakau, Physik.-Chem. Univ.-Labor.
Mai 1913.

Eine verbesserte Methode zur Bestimmung von spezifischen Wärmen und von Verdünnungswärmen von Flüssigkeiten, mit Angaben über verdünnte Salz-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpeter- und Perchlorsäure und Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd[1]).

Von

T. W. Richards und A. W. Rowe[2]).

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 10. 6. 13.)

In einer frühern Mitteilung[3]) haben wir eine neue und genaue Methode zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Flüssigkeiten auf Grund des adiabatischen Verfahrens, das der eine von uns ursprünglich skizziert hat[4]), beschrieben. Jede Methode zu diesem Zweck erfordert eine genaue quantitative Wärmequelle, und im vorliegenden Falle bestand das verwendete Hilfsmittel darin, dass man in Parallelversuchen bekannte Wärmemengen durch die Neutralisation einer Säure mit einer Base in Freiheit setzte. Die Neutralisation wurde im Mittelpunkt eines kalorimetrischen Systems ausgeführt, das in erster Linie entweder aus Wasser oder aus der unter Beobachtung stehenden Flüssigkeit bestand. Durch Beobachtung der relativen Temperaturerhöhung des Systems, wenn zuerst Wasser und danach die andere Flüssigkeit das Kalorimeter füllte (oder besser durch solche Anordnung der Parallelversuche, dass in beiden Fällen gleichmässige Temperaturänderungen hervorgebracht wurden, und Vergleichen des relativen Gewichts der benutzten Flüssigkeit mit demjenigen der ursprünglichen Wassermenge), wurde eine direkte Bestimmung der Wärmekapazitäten der beiden Systeme

---

[1]) Gleichzeitig in den Proc. Amer. Acad. veröffentlicht.

[2]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[3]) Proc. Amer. Acad. **43**, 475 (1908); Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 187 (1908).

[4]) Richards, Proc. Amer. Acad. **41**, 3 (1905).

möglich. Den Hauptvorteil solcher Methoden, die den Vergleich einer Datenreihe mit einer andern in sich schliessen, ist, dass viele der möglichen Fehler einer direkten Bestimmung in allen Versuchen auftreten und sich so herausheben.

Wie ursprünglich angegeben, traf die Methode ein besonderer Einwand. Das Alkali war nämlich zuerst in einem Behälter ausserhalb des kalorimetrischen Systems enthalten und befand sich in der Regel auf einer etwas andern Temperatur als das letztere. Obgleich dieser Unterschied sorgfältig bestimmt und eine angemessene Korrektur für die dem System auf diese Weise zugeführte oder entzogene Wärmemenge angebracht wurde, verursachte dieser Umstand Unsicherheit, insbesondere, da die Flüssigkeit geringen, aber unbestimmten Temperaturänderungen während des Vorgangs der Überführung unterliegen konnte. Dieser Punkt ist von den Autoren zurzeit der anfänglichen Veröffentlichung erkannt worden, und es wurde damals eine Methode zur Behebung des Übelstands vorgeschlagen. Eine Beschreibung des verbesserten Apparats und einige der von ihm gelieferten Ergebnisse sind in der vorliegenden Mitteilung enthalten.

Methode und Apparat.

Wie in der frühern Form, wurde die Neutralisation von Schwefelsäure mit Natriumhydroxyd als Wärmequelle gewählt. Die Beständigkeit der Lösungen, die aus dieser Säure hergestellt sind, macht sie besonders geeignet für solche Zwecke. Zur Ausführung der Neutralisation wurde eine konzentrierte Lösung von Natriumhydroxyd in eine kleine, mit Stopfen verschlossene Platinkanne gebracht, die in einer Platinflasche mit der zu neutralisierenden Säure aufgehängt war. Im richtigen Augenblick wurden die beiden Flüssigkeiten zur Mischung gebracht. Die mit einem Platinstopfen verschlossene, eben erwähnte Flasche war vorher in die zu untersuchende Flüssigkeit, die selbst in einem grossen Platinkalorimeter enthalten war, versenkt worden. Das Ganze war von einer Umhüllung versehen, die so angeordnet war, dass ihre Temperatur mit der gleichen Geschwindigkeit variierte wie diejenige des Kalorimeters, und dies eliminierte die lästige und ungenaue Abkühlungskorrektur.

Es verlohnt sich wohl, die Sachlage im einzelnen zu beschreiben, da auf die Ausarbeitung der vorteilhaftesten Anordnung viel Zeit verwendet worden ist. Die begleitende Abbildung wird die Erklärung unterstützen (Fig. 1).

Die zur Aufnahme der abgewogenen Säuremenge benutzte Platin-

flasche (*D*) war mit einer sehr weiten Öffnung versehen, damit der Behälter für das Alkali eingeführt werden konnte. Diese Öffnung wurde durch einen hohlen Platinstopfen oder eine Platinkappe (*E*) von besonderer Gestalt verengt und die Fuge durch ein dünnes glattes Gummiband oder einen Gummikragen zwischen dem Stopfen und der Flasche gedichtet. Das obere Ende des offenen Stopfens war durch dicke Platindrähte an eine hohle Hartgummiröhre befestigt, die durch eine Öffnung in dem Mantel darüber ging und die Flasche aufgehängt hielt.

Auch der Behälter für das Alkali war von ungewöhnlicher Gestalt. Er bestand aus einer sehr kleinen Platinkanne (*F*) (von etwas geringerem Durchmesser als die Flaschenöffnung) mit einem Loch im Boden, das durch einen kleinen Gummistopfen (*r*) verschlossen war. Diese Kanne war oben offen und von der Peripherie aus an vier symmetrisch angeordneten dicken Platindrähten aufgehängt, die ihrerseits an einer andern Hartgummiröhre (*f*) befestigt waren. Eine Hartgummirolle und ein geeignetes Lager (*e*) waren mit letzterer verbunden und gestatteten die mechanische Drehung dieses Teils des Systems in der horizontalen Ebene. Kleine Platinflügel, die an der Aussenseite des Behälters unten angebracht waren, verursachten eine gründliche Durchrührung der

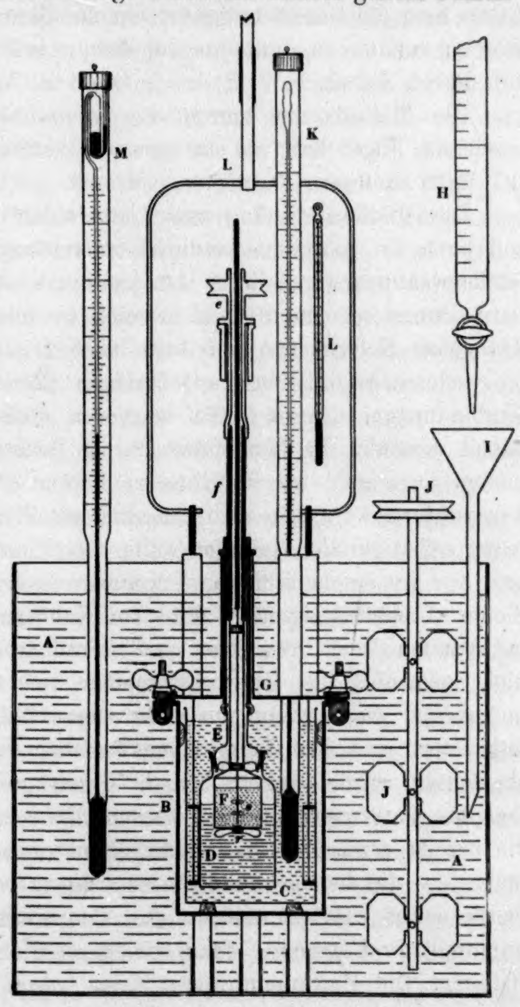


Fig. 1.

umgebenden Säure bei der Rotation. Das Alkali selbst in der sehr kleinen Kanne erforderte ebenfalls Durchrührung, die durch einen winzigen, an einem Hartgummistab in der Röhre (*f*) aufgehängten Rührer (*s*) bewirkt wurde. Von der Wirksamkeit der Rührung innerhalb dieser Behälter hing die Geschwindigkeit, mit der thermische Homogenität erzielt werden konnte, ab, und die Anordnung erwies sich als sehr wirksam für diesen Zweck.

Die Platinflasche wurde, wie bereits bemerkt, in die zu untersuchende Flüssigkeit in ein grosses Platinkalorimeter, das ungefähr 0·7 Liter zu fassen vermochte, versenkt.

Die Mantelanordnung zur Vermeidung der Abkühlungskorrektion soll auch im einzelnen beschrieben werden, da sie von der in der letzten Untersuchung dieser Art benutzten abweicht. Wie in den andern neuern kalorimetrischen Arbeiten im hiesigen Laboratorium wurde das ganze Kalorimeter und sein Zubehör in ein wasserdichtes Gefäss eingeschlossen, mit oben angebrachten Röhren für die erforderlichen Verbindungen. Dieses Gefäss wurde in einen Eimer mit verdünntem Alkali versenkt. In dem Masse als die Reaktion innerhalb des Kalorimeters fortschritt, wurde Säure zu diesem Alkali gefügt, so dass die Temperaturänderung in dem umgebenden Eimer derjenigen im Kalorimeter selbst parallel verlaufen sollte. Der Eimer (*A*) bestand aus Kupfer und war mit einem kräftigen Schraubenrührer (*J*) versehen. Das wasserdichte „Unterwassergefäss" mit dem Kalorimeter war mit einem festgeklemmten Deckel versehen und durch einen glatten Gummieinsatz dicht gemacht. Das Unterwassergefäss war nickelplattiert und innen poliert und gross genug, um einen engen Luftraum zwischen dem Gefäss selbst und dem Kalorimeter, von dem es durch kleine Korkkeile abgehalten wurde, frei zu lassen. Durch geeignete Röhren im obern Teil des Unterwassergefässes wurden nicht nur das Thermometer und die bereits erwähnten Hartgummiröhren eingeführt, sondern auch die Stäbe, die die beiden Platinrührer trugen, welch letztere das Kalorimeter selbst rührten und so die Temperatur in der Flüssigkeit in unmittelbarer Umgebung der weithalsigen Platinflasche gleichmässig gestalteten. Die Hartgummirührerröhren waren von so kleinem Durchmesser wie möglich, denn grosse Röhren verursachen eine Pumpwirkung und führen so Aussenluft in das Kalorimeter ein. Grosse Sorgfalt muss darauf verwendet werden, die Zirkulation von Luft durch diese Röhren zu vermeiden, denn die Einstellung ist so fein, dass, wenn die Temperatur eines Zimmers beträchtlich von derjenigen innerhalb des Unterwassergefässes abweicht, durch auf diese Weise eingeführte Luft ein

deutlicher Einfluss auf die Temperatur des Kalorimeters ausgeübt wird. Daher wurden alle Rohre lose mit Baumwolle ausgestopft, die dazu diente, ungehörige Zirkulation zu verhindern[1]).

Zwei ähnliche, genau geeichte Thermometer wurden dazu benutzt, die Temperatur im Kalorimeter einerseits und in dem Aussenbad anderseits zu registrieren. Der Genauigkeit wegen sollten diese Thermometer in bezug auf die Skala und das thermometrische Nachhinken gleich sein. Die benutzten waren besonders hergestellt und für diesen Zweck sehr geeignet. Sie deckten ein Bereich von 15·4 bis 20·8 Grad, und jeder Grad war 74 Millimeter lang. Ein kleines Hilfsthermometer (*L*), ganz in der Luft neben den Stielen der grössern Instrumente aufgehängt, lieferte die mittlere Temperatur der herausragenden Teile dieser Stiele. Die Thermometer wurden mit der grössten Sorgfalt geeicht, durch Vergleich mit Standardinstrumenten, die in dem Bureau International des Poids et Mesures sorgfältig studiert worden waren. Ihre Eichung wird an anderer Stelle beschrieben werden. Da die Endergebnisse in der Regel nicht mehr als 0·05 % von dem Mittelwert abwichen, ist klar, dass die Thermometer gewöhnlich innerhalb 0·0001° zuverlässig waren.

In dem äussern Eimer konnte natürlich die Konzentration des Alkalis ohne Schaden in weiten Grenzen schwanken, und die eingebrachte Schwefelsäure war immer die konzentrierteste des Handels[2]). Dieselbe wurde aus einer Bürette ausgelassen, die, wie bereits in einer frühern Abhandlung angegeben, in Zehntelgrade geteilt war.

Innerhalb der Platinflasche indessen erforderte die Säure sehr genaue Bestimmung, damit die Wärmemenge, die dem kalorimetrischen System durch deren Neutralisation durch einen geringen Alkaliüberschuss zugeführt wurde, in jedem Versuch genau bemessen sein sollte.

Die Schritte zur Herstellung dieser Lösungen von bestimmter Stärke sind unten beschrieben. Andere experimentelle Details werden später bei der Beschreibung der Einzelversuche erörtert werden.

Mit diesem Apparat wurden dann viele Versuchsreihen angestellt, in denen zuerst in der Kalorimeterkanne reines Wasser und später die verschiedenen verdünnten Lösungen enthalten waren. In jedem Falle

[1]) Die Skizze ist nicht streng im richtigen Massstab gezeichnet, und die Grösse der Röhren ist der Deutlichkeit halber übertrieben. Einen weitern Schutz gegen Fehler aus dieser Quelle gewährte ein tieferes Eintauchen des Unterwassergefässes.

[2]) Rohe Säure würde sich geeignet haben, aber die reine Säure erwies sich als von konstanterer Zusammensetzung als die billigern rohern Säuren. Da die Büretten so geeicht waren, dass sie ein konstantes Volumen der Säure für eine bestimmte Temperatursteigerung ausfliessen liessen, war dieser Umstand von Wichtigkeit.

wurde in dem innern Gefässe durch bekannte Mengen von Säure und Alkali eine bestimmte Wärmemenge entwickelt, und in jedem Falle wurde die durch diese zugeführte Wärmemenge verursachte Temperaturerhöhung an den Thermometern richtig abgelesen. Auf diese Weise wurden durch die später bei den Einzelversuchen zu beschreibende angemessene Berechnung die spezifischen Wärmen der verschiedenen Lösungen ermittelt.

Herstellung der Materialien.

Die Bereitung der Materialien, die zu den Versuchen nötig waren, zerfällt naturgemäss in zwei Klassen: zuerst die Gewinnung der zur Entwicklung gemessener Wärmemengen erforderlichen Säure und des Alkalis und zweitens die Bereitung der reinen Lösungen, deren spezifische Wärmen bestimmt werden sollten. Die erstere davon gestaltete sich sehr einfach und lässt sich in wenigen Worten beschreiben.

Die Standardschwefelsäure, die in die Flasche in dem Kalorimeter eingewogen und daselbst neutralisiert werden sollte, wurde in Mengen von 12 Litern auf einmal aus der reinsten erhaltbaren Schwefelsäure und destilliertem Wasser hergestellt, und die gewonnene Lösung wurde zur Sicherung vollkommener Homogenität gründlich durchgeschüttelt. Die Konzentration wurde durch Titration gegen eine sorgfältig eingestellte Natriumhydroxydlösung ermittelt, und schliesslich wurde die Flüssigkeit mittels Paraffin in Jenaer Zweiliterkolben verschlossen. Die Ergebnisse der Versuche mit dieser Säurelösung legen reichliches Zeugnis von ihrer Dauerhaftigkeit und ihrem konstanten Gehalt an ionisiertem Wasserstoff ab. Damit die Säure während des Gebrauchs keine Änderung erleiden sollte, wurde die in der frühern Abhandlung beschriebene Vorrichtung[1]) benutzt. Die Bestimmungen der Stärke von Portion *A* ergaben als Mittel der Einzeltitrationen den Wert 6·274 %. Dies wurde später durch eine Reihe von Gewichtsanalysen bestätigt, deren Mittel 6·276 % betrug.

Die viel konzentriertere Alkalilösung für das Innerste wurde nach der früher verwendeten Methode aus Kahlbaumschem, mit Alkohol gereinigtem Natriumhydroxyd hergestellt. Diese Lösung war vor weiterer Verunreinigung mit Carbonat durch eine doppelte Vorrichtung geschützt; die ganze eintretende Luft musste zuerst durch einen Natronkalkturm treten und ferner durch eine Waschflasche, die etwas von der Lösung aus dem Behälter enthielt, um Verdampfung der Standardlösung in den Turm zu verhüten. In jedem Wärmeversuch wurde ein Überschuss des

[1]) Loc. cit.

Alkalis genommen, ausreichend, um das ursprünglich vorhandene Carbonat unwirksam zu machen. Eine Reihe von Titrationen mit einer sorgfältig eingestellten Salzsäurelösung ergab eine Gesamtalkalinität entsprechend der Konzentration von 27·825 % Natriumhydroxyd, oder in Molen $NaOH$ ausgedrückt: $NaOH . 5{\cdot}760 H_2O$. Das als Carbonat vorhandene Natrium — bestimmt durch aufeinanderfolgende Titrationen mit Methylorange und mit Phenolphtalein als Indikatoren — betrug 1·2 % des Gesamtnatriums. Die Einstellung der zu den Titrationen benutzten Säure- und Alkalilösungen gründete sich auf eine Reihe von Gewichtsanalysen von Chlorsilber.

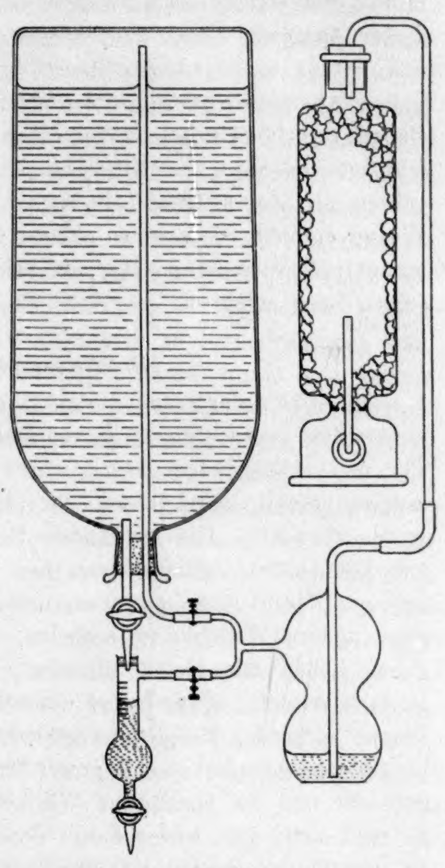


Fig. 2.

Die in verdünnter Lösung untersuchten Stoffe waren Salz-, Bromwasserstoff-, Jodwasserstoff-, Salpeter- und Perchlorsäure und Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd, wie durch die Überschriften angegeben. Die Herstellung dieser Substanzen wird der Reihenfolge nach in den unmittelbar folgenden Seiten beschrieben werden.

Salzsäure.

Die Säure für diese Lösung wurde durch fraktionierte Destillation des konstant siedenden Gemisches der reinsten erhaltbaren Säure und Kondensierung in Quarz gewonnen. Das mittlere Drittel des mittlern Drittels wurde aus zwei Destillationen ausgewählt, und diese Probe, ein Neuntel des Ausgangsmaterials, wurde mit frisch destilliertem Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt. Es wurden zwei Proben hergestellt. Die Einstellung der ersten, Probe A, erfolgte gravimetrisch, durch Fällen von Chlorsilber unter Beobachtung von Vorsichtsmassregeln, wie sie bei Atomgewichtsbestimmungen eingehalten worden

waren, und die zweite Probe, Probe *B*, wurde volumetrisch bestimmt, durch Titration mit sehr genauem Normalalkali, dessen Einstellung mittels der ersten Lösung vorgenommen worden war. Die Ergebnisse dieser Analysen waren die folgenden: 68·3590 und 69·4104 g lieferten bzw. 5·3234 und 5·4048 g Silberchlorid. Unter Benutzung des gewöhnlichen Atomgewichts $Ag = 107{\cdot}88$ zeigt demnach diese Säure einen Gehalt von 100·15 Molen Wasser auf ein Mol Säure, und die beiden Versuche weichen vom Mittel nur um 0·004 % ab. Die andere Säure *B* erwies sich volumetrisch als etwas konzentrierter, da sie 99·97 Mole Wasser enthielt. Sie sind so nahezu gleich, dass die sorgfältige Bestimmung ihrer spezifischen Wärmen keinen wesentlichen Unterschied zwischen ihnen zeigte.

Bromwasserstoffsäure.

Die sehr reine Säure, die zu diesen Versuchen benutzt wurde, war einige Zeit vorher für Atomgewichtsbestimmungen hergestellt worden. Für den vorliegenden Zweck wurde sie frisch destilliert, unter Benutzung eines Quarzkühlers; der erste und letzte Teil des Destillats wurde verworfen. Die verwendete Mittelfraktion war vollkommen farblos. Die beiden Portionen von über 62, bzw. 70 g wurden sorgfältig in einer Wägebürette gewogen und mit Normalalkali titriert, das in einer andern Wägebürette enthalten war, und die beiden Analysen ergaben genau das gleiche Resultat, einen Prozentgehalt von 4·293 g Bromwasserstoff, entsprechend einer Molarkonzentration von 100·5 Mol Wasser auf jedes Mol Bromwasserstoff. Diese Lösung wurde, wie alle Säurelösungen, sofort in eine grosse Flasche von Widerstandsglas (Nonsol) gebracht und die spezifische Wärme so rasch wie möglich bestimmt. Es fand sich, dass weder dieses Glas, noch Jenaer Reagensglas durch die verdünnten Säuren während der Zeiten, während deren sie darin gehalten wurden, merklich angegriffen werden.

Jodwasserstoffsäure.

Die Herstellung dieser Säure in reinem Zustand bot beträchtliche Schwierigkeit. Drei verschiedene Proben des reinsten Handelsprodukts, das der Garantie nach der üblichen analytischen Norm entsprach, wurden gekauft, aber jede enthielt merkliche Mengen freien Jods, von dem sie nicht leicht befreit werden konnte.

Es sei indessen bemerkt, dass eine geringe Menge Jod auf die spezifische Wärme keinen sehr wichtigen Einfluss ausüben würde, obgleich es äusserst wichtig war, dass diese Menge während des Versuchs

nicht zunahm, weil eine solche Zunahme die Oxydationswärme der Säure über die die spezifische Wärme betreffenden Erscheinungen superponieren würde. Daher wurden sorgfältige Analysen mit Natriumthiosulfat vorher und nachher angestellt, um sicher zu stellen, dass während der Bestimmung der spezifischen Wärme keine nennenswerte Oxydation eingetreten war. Dies war der Fall, wenn die Verdünnung der konzentrierten Säure durch Zusatz von Wasser, das frisch destilliert und in einer Wasserstoffatmosphäre abgekühlt worden war, bewirkt wurde, und die entstehende Lösung in einer solchen Atmosphäre vor Sauerstoff geschützt aufbewahrt wurde. Während der eigentlichen Messung der spezifischen Wärme war es nicht bequem, die Luft auszuschliessen, aber die Analyse ergab, dass die während dieser kurzen Zeit vor sich gehende Zersetzung vollkommen zu vernachlässigen war.

Jede der drei Proben der verdünnten Säure wurde wie vorher analysiert. Die erste ergab einen Gehalt von 6·635% Jodwasserstoff und 0·032% Jod. Die Prozentgehalte in der zweiten waren 6·625, bzw. 0·031. Nach vier Versuchen über die spezifische Wärme wurde ein anderer Teil dieser Probe analysiert und ergab einen Gehalt von 6·632% Jodwasserstoff und 0·034% Jod, im wesentlichen unverändert. Die dritte Probe zeigte bei acidimetrischer Analyse einen Gehalt von 6·626% Säure und 0·040% Jod. Mit diesen drei Säureproben sind sechs Bestimmungen der spezifischen Wärme angestellt worden. Sie waren alle wesentlich von der gleichen Stärke, und die Unterschiede zwischen den spezifischen Wärmen der verschiedenen Proben überschritten nicht den Versuchsfehler. Die Bestimmung der Probe A gab einen Wert 0·9210, drei Bestimmungen von Probe B 0·9215 und zwei von Probe C 0·9211 als entsprechende Wärmekapazität.

Salpetersäure.

Diese Lösung wurde aus der besten erhaltbaren Salpetersäure durch fraktionierte Destillation unter Verwendung eines Quarzkühlers bereitet. Um die Bildung von Stickoxyden durch Einwirkung des Sonnenlichts zu verhüten, wurde die Operation in einer sorgfältig lichtdicht gemachten Hülle ausgeführt. Das mittlere Drittel des mittlern Drittels wurde zurückbehalten. Dieses wurde mit frisch destilliertem Wasser auf die geeignete Stärke verdünnt. Die konzentrierte Säure war nicht vollkommen farblos, aber der äusserst blasse gelbe Hauch konnte nicht auf eine Menge niedrigerer Oxyde hindeuten, die gross genug gewesen wären, um die Bestimmungen der spezifischen Wärmen der verdünnten Lösung in Mitleidenschaft zu ziehen.

Perchlorsäure.

Eine Lösung dieser Substanz wurde aus einer Säureprobe aus reinem Material hergestellt, das von Dr. H. H. Willard zur Atomgewichtsbestimmung von Silber und Lithium bereitet worden war. Den Autoren bereitet es ein Vergnügen, ihren Dank für diese Liebenswürdigkeit zum Ausdruck zu bringen. Die Darstellung ist anderwärts beschrieben worden[1]. Die konzentrierte Säure wurde mit frisch destilliertem Wasser auf die geeignete Stärke verdünnt. Von zwei Analysen zeigte jede die Gegenwart von 5·788% Perchlorsäure, entsprechend einer Konzentration von $HClO_4 . 99{\cdot}99 H_2O$ an.

Die Darstellung und Erhaltung alkalischer Lösungen in carbonatfreiem Zustand bietet wohlbekannte Schwierigkeiten. Das reinste Natriumhydroxyd des Handels enthält merkliche Mengen Carbonat, und die Verunreinigung wird durch die üblichen Methoden der Handhabung nicht vermindert. Die Häufigkeit, mit der dies übersehen wird, soll an einem andern Ort erörtert werden. Die zur Verfügung stehenden Angaben über die Wärmekapazitäten von Carbonatlösungen legen indessen nahe, dass die Carbonatmengen, die sich in den Hydroxyden der höchsten Reinheit vorfinden, einen kaum merklichen Einfluss auf die spezifische Wärme ausüben. Z. B. beträgt die spezifische Wärme einer Lösung von Natriumhydroxyd mit 100 Molen Wasser, wie sie von Thomsen bestimmt worden ist, 0·968, während diejenige von Natriumcarbonat äquivalenter Konzentration unabhängig von Thomsen zu 0·958 und von Marignac[2] zu 0·9695 angegeben wird. Nehmen wir die beiden Thomsenschen Werte als die strenger miteinander vergleichbaren an, so ist klar, dass jedem Prozent Carbonat eine Erniedrigung der spezifischen Wärme um eine Einheit in der vierten Dezimale zugeschrieben werden kann. Das reinste, im Handel zu erhaltende Natriumoxyd, wie es in unsern Versuchen verwendet worden ist, enthält 1 bis 2% Carbonat; daher würden direkt aus diesem Material hergestellte Lösungen eine um 0·01 bis 0·02% niedrigere Wärmekapazität zeigen als eine Lösung von reinem Hydroxyd. Da indessen derartige Annahmen Unsicherheit mit sich bringen, und ferner, da 0·02% eine merkliche Grösse darstellen, war es offenbar am besten, eine Probe wirklich reiner Substanz darzustellen.

Natriumhydroxyd.

Dieses Material wurde hergestellt, indem man zuerst zu einer ziemlich konzentrierten Lösung des reinsten Handelsmaterials einen Über-

[1] Richards und Willard, Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 4 (1910).

[2] Arch. sci. nat. 55, 113 (1876).

schuss von reinem Baryumhydroxyd in heisser wässeriger Lösung fügte. Nach dem Absetzen des gefällten Baryumcarbonats heberte man die klare überstehende Flüssigkeit in einer kohlendioxydfreien Atmosphäre ab. Dann wurde eine Reihe gravimetrischer Bestimmungen des in der Lösung vorhandenen Baryumüberschusses ausgeführt, und die theoretische Menge sehr reiner Schwefelsäure zugefügt. Nach dem Absetzen des Niederschlags wurde die überstehende Flüssigkeit wieder mit den üblichen Vorsichtsmassregeln abgehebert und durch Zugabe frisch destillierten Wassers, das in einer kohlensäurefreien Atmosphäre abgekühlt worden war, auf die richtige Verdünnung gebracht. Derartige alkalische Lösungen wurden immer in paraffinüberzogenen Flaschen gehalten, eine Massregel, die die anfängliche Reinheit der Lösungen vollkommen erhielt, wie dies die begleitenden Analysen dartun.

Z. B. erwiesen sich durch Titration 101·20 g Lösung äquivalent 9·8976 g einer gewissen Salzeäurelösung. Anderseits lieferten 12·9746 g dieser letztern Lösung 10·3197 g Silberchlorid. Daher müssen 100·000 g der alkalischen Lösung 7·8723 g Silberchlorid äquivalent sein oder müssen 2·171 g trockenes Natriumhydroxyd enthalten. Die Lösung enthielt somit 2·171 % Alkali.

Der Endpunkt war wesentlich der gleiche mit Methylorange und mit Phenolphtalein, ein Zeichen dafür, dass das Carbonat in befriedigender Weise beseitigt worden war. Es konnte kein Baryum durch sorgfältige qualitative Prüfung in einer Lösung nachgewiesen werden, aber eine geringe Spur Sulfat war auffindbar. Diese Verunreinigung war viel zu gering, um irgend welchen Einfluss auf die spezifische Wärme ausüben zu können.

Eine Lösung, die genug Kohlensäure enthielt, um sich mit 1·3 % des vorhandenen Alkalis zu verbinden, wurde ebenfalls hergestellt und auf die gleiche Weise eingestellt, und dabei die Menge des vorhandenen Carbonats auf die übliche Weise aus dem Unterschied in den Endpunkten der Titrationen mit zwei Indikatoren berechnet. Die spezifische Wärme dieser Lösung wurde ebenfalls in einigen Versuchen bestimmt. Sie wichen indessen nicht mehr von denjenigen mit der reinen Lösung ab als der mögliche Versuchsfehler und brauchen daher nicht angeführt zu werden. Ihr Zeugnis genügt jedenfalls zur Bestätigung der oben gemachten Voraussage, dass die Gegenwart einer geringen Carbonatmenge einen fast, wenn nicht ganz zu vernachlässigenden Einfluss ausgeübt haben wird.

Die Konzentrationen der reinsten Natriumhydroxydlösungen.

A

Nr.	Datum	$NaOH$ (%)	Mole H_2O
1	April 1909	2·1710	100·06
2	" "	2·1703	100·10
3	" "	2·1709	100·07
			100·08
4	Oktober 1909	2·1685	100·18

Kaliumhydroxyd.

Beim Kaliumhydroxyd wurde eine ähnliche Methode verwendet. Es wurden zwei Proben hergestellt, die eine unmittelbar aus dem reinsten erhaltbaren käuflichen Produkt bereitet, und 1·8% ihres Alkalis mit Carbonat verbunden enthaltend, und die andere befreit von diesem Carbonat, und zwar genau auf die gleiche Weise, wie beim Natrium beschrieben. Die Analysen dieser Lösungen sind unten angegeben. Sie waren wesentlich identisch in ihrer Totalalkalinität, und es liess sich keinerlei Unterschied in ihrer spezifischen Wärme entdecken. Auch dies wieder stützt die Schlussfolgerungen, zu denen wir im Falle der Verunreinigungen mit Natriumcarbonat gelangt sind. Der Zweck der Herstellung der beiden Lösungen im Falle des Kaliums als auch in demjenigen des Natriums lag nicht nur darin, die geringe Wirkung des Carbonats zu zeigen, sondern auch in der Bestätigung des analytischen Teils der Arbeit. Die Übereinstimmung der beiden Lösungen zeigte, dass kein numerischer Fehler bei der Herstellung der Lösungen gemacht worden war, und bot daher weit mehr Grund für das Vertrauen zu der Genauigkeit der Endergebnisse.

Von den beiden Kaliumhydroxydlösungen zeigte die reinere in zwei Versuchen einen Gehalt von 3·016 und 3·019% der festen Substanz, und die zweite, weniger reine Lösung erwies sich in zwei andern Versuchen als äquivalent einer solchen, die 3·015 und 3·016% reiner Substanz enthielt. Das Mittel entspricht der molaren Konzentration $KOH . 100{\cdot}1 H_2O$. Es wurden Gewichte zwischen 93 und 132 g bei jeder Analyse aus den Wägebüretten entnommen, daher liess sich leicht Genauigkeit erreichen.

Lithiumhydroxyd.

Diese Substanz war weniger leicht darzustellen, da das im Handel zu erhaltende Material in der Regel weit davon entfernt ist, zu befriedigen. Die in unsern Versuchen benutzte Substanz besass einen sehr hohen Reinheitsgrad, denn sie war aus Lithiumchlorid dargestellt,

das beinahe rein genug für Atomgewichtsbestimmungen war. Das Chlorid ist in erster Linie von Dr. H. H. Willard als eine der Vorarbeiten für eine Untersuchung, welche in Gemeinschaft mit dem einen von uns über das Atomgewicht dieses Metalls ausgeführt worden ist, dargestellt worden, und die Reinigung ist anderwärts beschrieben worden. Wir sind ihm für diese Unterstützung sehr verbunden. Das Salz enthielt durchaus zu vernachlässigende Mengen anderer Basen. Nach zwei Umkristallisierungen, die ausgeführt worden waren, um sicher zu sein, dass keine andern Anionen zugegen waren, wurde das Chlorid durch Erhitzen in einer Platinschale mit einem geringen Überschuss sehr reiner Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt. Das so erhaltene rein weisse Salz wurde in Wasser aufgelöst und die ziemlich konzentrierte Lösung mit einem Überschuss heissen wässerigen Baryumhydroxyds behandelt. Nach dem Absetzen wurde die Lösung filtriert und der gravimetrisch bestimmte Überschuss von Baryum durch die genau entsprechende Menge Lithiumsulfat gefällt. Die nach dem Absetzen erhaltene klare Lösung wurde in einer kohlensäurefreien Atmosphäre dekantiert, und nach Feststellung ihrer Konzentration wurde die Lösung mit genug ebenfalls kohlensäurefreiem Wasser verdünnt, bis sie die gewünschte Konzentration erreichte. So war der letzte Teil des Verfahrens im wesentlichen gleich demjenigen, das bei den andern Alkalien verwendet worden ist, und das Produkt war den in den andern Fällen verwendeten streng vergleichbar. In dieser Lösung fand sich bei sorgfältiger qualitativer Analyse keine Spur von Baryum oder Kohlensäure, aber hier wie in den andern Fällen war eine Spur von Schwefelsäure zu entdecken. Zwei Analysen ergaben identische Resultate und zeigten, dass die Lösung 1·307% festes Hydroxyd enthielt, demnach die Konzentration $LiOH.100{\cdot}4H_2O$ besass.

Man wird bemerken, dass in manchen Fällen, insbesondere beim Lithium, die Lösung nicht genau von der Konzentration $MX.100H_2O$ war. Die Überlegung eines Augenblicks zeigt indessen, dass die spezifische Wärme einer solchen Lösung sich nur um einen zu vernachlässigenden Betrag von derjenigen einer Lösung von der genauen Konzentration unterscheidet. Z. B. beträgt die spezifische Wärme von $NaOH.100H_2O$ 0·9664 und diejenige von $NaOH.200H_2O$ 0·9827. Offenbar wird dann die Zugabe eines einzigen H_2O zu den schon vorhandenen $100H_2O$ einen kleinern Unterschied als zwei in der vierten Dezimale ausmachen, und $0{\cdot}4H_2O$ wird eine Differenz von weniger als 1 in dieser Stelle verursachen, ein Betrag, der ausserhalb des Genauigkeitsbereichs der Versuche liegt.

Bei der Ausführung der Rechnungen sind die folgenden internationalen Atomgewichte angenommen worden:

$$O = 16{\cdot}000,\ H = 1{\cdot}008,\ Cl = 35{\cdot}458,\ Br = 79{\cdot}916,\ J = 126{\cdot}99,$$
$$N = 14{\cdot}008,\ K = 39{\cdot}09,\ Na = 23{\cdot}00,\ Ag = 107{\cdot}88.$$

Die Ausführung der Bestimmungen.

Nachdem wir so die Einzelheiten des Apparats und die Reinigung der benutzten Substanzen kurz erörtert haben, können wir uns der Ausführung eines Versuchs zuwenden. Um der Beschreibung folgen zu können, ist eine Bezugnahme auf die Fig. 1 auf S. 587 notwendig.

Das „Unterwassergefäss" wurde zuerst mit abgenommenem Deckel in seiner Stellung festgemacht, das äussere Bad fast bis zum Rand des Gefässes gefüllt, und die Temperatur seines rohen verdünnten Alkalis wurde auf den Punkt gebracht, von dem die Bestimmung ausgehen sollte. Die Flüssigkeit, deren spezifische Wärme zu bestimmen war, wurde dann in das Platinkalorimeter gefüllt, auf die gewünschte Temperatur gebracht, rasch auf das nächste Zentigramm gewogen und in dem Unterwassergefäss in ihre Stellung gebracht.

Der Deckel des Unterwassergefässes war schon mit seinem verschiedenen Zubehör versehen worden, bereit, an seinen Ort festgemacht zu werden. Zuerst war die offene Kappe (*E*) der Platinflasche auf solche Weise angebracht worden, dass der Rest des Apparats darunter befestigt werden konnte. Dann wurde der Behälter für das Alkali (*F*) mittels eines in das Loch im untern Teil gesetzten Gummistopfens wasserdicht gemacht, an seiner Stelle befestigt. Nachdem das Kalorimeter, wie oben beschrieben, vorbereitet war, wurde die erforderliche Menge Natronlauge mittels einer Bürette in ihren Behälter (*F*) eingemessen, und dieses Stück des Apparats von der entsprechenden Stelle im Deckel des Unterwassergefässes aus unter der Kappe (*E*) aufgehängt. Äusserst genaue Bestimmungen der Alkalimenge waren nicht erforderlich, denn seine Konzentration war derart, dass seine eigene Verdünnungswärme annähernd gleich der Wärmemenge war, die notwendig ist, um es selbst durch das Temperaturbereich eines Versuchs zu heben. Jeder Überschuss war daher selbsterhitzend und übte keinen nennenswerten Einfluss auf die durch die Neutralisation verursachte Temperaturerhöhung aus. Die Benutzung der Bürette sicherte indessen den Gebrauch annähernd konstanter Alkalimengen. Wie gesagt wurde, ist das Alkali immer im Überschuss verwendet worden.

Die Normalsäure, das einzige Reagens, dessen Menge genaue Be-

stimmung erforderte, wurde darauf in die weithalsige Platinflasche (D) eingewogen. Sie wurde dann rasch auf die gewünschte Temperatur gebracht und mittels eines wasserdichten Gummikragens an ihre offene Kappe (E) befestigt, die vorher unten von dem Deckel des Unterwassergefässes aus über dem Behälter für das Alkali, wie bereits angegeben, aufgehängt worden war. Der Kalorimeterrührer wurde dann durch seine Propellerlöcher in dem Deckel eingeführt und das ganze an diesem Deckel befestigte System in das Unterwassergefäss übertragen, indem die Flasche selbst in das Kalorimeter versenkt wurde. Nachdem die Schrauben (H) den Deckel an seinem Platz befestigt und mit Hilfe der grossen Gummizwischenlage wasserdicht gemacht hatten, wurde das Niveau des äussern Bades durch Zugabe verdünnter Natronlage erhöht, und die verschiedenen Rührer wurden in Bewegung gesetzt; sehr wenige Minuten reichten aus, um thermische Homogenität herbeizuführen. Der Zusatz von etwas Eiswasser oder Säure gestattete die leichte Regelung der Badtemperatur. Wenn die Temperatur des Systems gleichmässig geworden war, wurde das innere Thermometer sorgfältig abgelesen, und das Resultat wurde als die Anfangstemperatur des Versuchs angegeben. Es zeigte sich, dass der Kalorimeterrührer, der sich mit einer Geschwindigkeit von 45 Touren in der Minute bewegte, während der Versuchszeit praktisch keine mechanische Wärme hervorbrachte, und auch die Wirkung von Aussenluft, die durch die Öffnungen hereingepumpt worden sein mochte, war, wie sich fand, während dieser Zeit zu vernachlässigen, wenn nicht die Temperatur des Zimmers sehr abweichend war. Daher brauchten für diese sonst störenden Nebenwirkungen keinerlei Korrekturen angebracht zu werden.

Nachdem alles fertig war, drückte man den Gummistopfen aus dem Behälter, der das Alkali enthielt, hinaus und liess die konzentrierte Natronlauge in die Normalsäure fliessen. Nach Ablauf einer Minute wurde der noch rotierende Behälter fast auf den Boden der Flasche heruntergelassen. Auf diese Weise ermöglichte man ein freies Vermischen der Säure und des Alkalis, und diese Mischung wurde durch Heben und Senken des Behälters in geeigneten Zwischenräumen beschleunigt. Die vollständige Neutralisation innerhalb der Platinflasche wurde durch die Konstanz der Ablesungen des Thermometers nach sechs oder acht Minuten reichlich bewiesen.

Diese Reaktion innerhalb der Platinflasche lieferte Wärme, die die Temperatur der äussern in Untersuchung befindlichen Flüssigkeit um ungefähr vier Grad erhöhte. Da die Wärmequelle vollständig von der kalorimetrischen Flüssigkeit umgeben war, die ihrerseits ausreichend

gerührt wurde, konnte eine Unregelmässigkeit der Erwärmungswirkungen während des Vermischens der Säure und des Alkalis von keinem Wärmeverlust begleitet sein. Aus der Kurve, die den Anstieg der Temperatur mit der Zeit zeigt (Fig. 3), ist klar, dass 95% des Anstiegs während der ersten fünf Minuten erfolgen. Ein diesem etwas raschen Anstieg paralleler Verlauf war in dem äussern Gefäss leicht durch Säurezusatz zu erzielen, so dass es sich nicht als schwer erwies, die kalorimetrischen Operationen vollkommen adiabatisch zu gestalten.

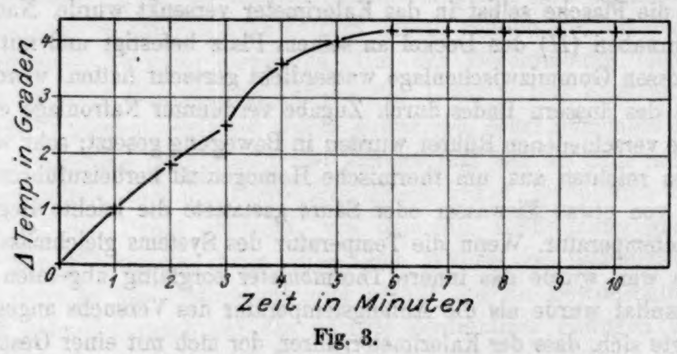


Fig. 3.

Die Gesamtwärmekapazität des Apparats war zuerst äquivalent 12·24 g Wasser, die sich folgendermassen ergeben: Den 252·22 g Platin, die das Kalorimeter, den Rührer, die Flasche, die Kappe und die Aufhängung zusammen mit dem kleinen Alkalibehälter in der Flasche zusammensetzten, wurde eine spezifische Wärme von 0·0324 zugeschrieben, ein Wert, der nach dem Vergleich einer grossen Anzahl neuerer Bestimmungen als der wahrscheinlichste angenommen wurde. Dieses Platin enthielt etwas Iridium, aber nicht genug, um seine spezifische Wärme ernstlich zu beeinflussen. Die 3·3 g Gummi besassen ein Wasseräquivalent von 1·59[1]. Später wurde ein schwererer Stopfen benutzt, wodurch sich das Wasseräquivalent des Gummis auf 2·02 erhöhte. Das Thermometer besass eine Kugel, die 3·90 ccm einnahm. Nimmt man ihre Wärmekapazität pro ccm nach der Ostwald-Lutherschen wohl bekannten Erfahrung an, so entspricht dies einem Wasseräquivalent von 1·83. Die Wärmekapazität des eingetauchten Stieles über der Kugel wurde auf derselben Grundlage auf 0·65 bewertet, nachdem man sorgfältig Glasrohrstücke von gleichem Durchmesser und gleicher Dicke abgewogen hatte. Die Summe aller dieser Wärmeäquivalente betrug, wie bereits bemerkt, 12·24. Ungefähr 114·8 g von verdünnter Schwefelsäure (die 21·37 g der konzentrierten Natronlauge erforderten), wurden

[1]) Haldane, Gee und Terry, Report, Brit. Ass. 59, 516 (1889).

zur Neutralisation gebraucht. Die spezifischen Wärmen dieser beiden Lösungen wurden zu 0·950[1]), bzw. 0·8345[2]) angenommen. Der gleichmässig angewandte Überschuss von Natronlauge, ungefähr 3°/₀ über die Menge, die zur genauen Neutralisation der Schwefelsäure nötig waren, konnte vernachlässigt werden, da ihr Wärmeeffekt ausreichend war, sie durch dasselbe Temperaturbereich zu heben wie den Hauptversuch auf die bereits erklärte Weise. Daher war das Wasseräquivalent der Schwefelsäure 109·0 und das des Alkalis 17·83. Es ist leicht zu ersehen, dass weder die spezifische Wärme der Schwefelsäure, noch diejenige der Natronlauge mit sehr grosser Genauigkeit bekannt zu sein brauchte, da sie in allen Versuchen im wesentlichen konstant blieben. Ein geringer Fehler würde deshalb eine durchaus zu vernachlässigende Wirkung auf die Ergebnisse, die ihrem Charakter nach relativ sind, ausüben. Z. B. konnte ein Fehler von 2°/₀ im angenommenen Werte der spezifischen Wärme der Säure die Endergebnisse nur um wenige Tausendstel eines Prozents beeinflussen, und es besteht keine Wahrscheinlichkeit, dass

Zahlen eines als Muster angeführten Versuchs an reinem Wasser.

Serie 1 A, Nr. 1.

Temperaturangaben.

Anfängliche Thermometerablesung	= 16·524°	
Gesamte Kaliberkorrektion	= −0·033°	
Anfangstemperatur (korrigiert) (T_1)		= 16·491°
Schlussablesung des Thermometers	= 20·752°	
Gesamte Kaliberkorrektion	= −0·038°	
Schlusstemperatur (korrigiert) (T_2)		= 20·714°
Temperaturintervall ($T_2 - T_1$)	= 4·223°	
Korrektion für herausragenden Faden	= +0·001°	
$T_2 - T_1$ korrigiert		= 4·224°

Angaben über die Wärmekapazität (ausgedrückt in Wasseräquivalenten).

Wasser im Kalorimeter	450·19 g
Kalorimeter und Zubehör	12·24
21·37 g $NaOH$ (sp. W. = 0·8345)	17·83
114·8 g H_2SO_4 (sp. W. = 0·95)	109·06
Gesamte Wärmekapazität	589·32 g
Gesamte Wärmeentwicklung (Q)	
589·32 . 4·224°	24893·6 Kalorien
Wärme pro 100 g Säure (Q_{100})	2168·4 „
Wärme pro $^1/_2$ Mol Säure (U)	16949 „

[1]) Marignac, Arch. sc. nat. 2, 39, 217 (1870); Cattaneo, Cim. 3, 26, 50 (1889); Thomsen, Therm. Untersuch.

[2]) Von den Autoren bestimmt; die Versuchszahlen werden in einer spätern Mitteilung angegeben werden.

die angenommene spezifische Wärme auch nur annähernd $1^0/_0$ fehlerhaft gewesen wäre.

Der Bequemlichkeit halber ist die pro Grammäquivalent Schwefelsäure entwickelte Wärmemenge U genannt worden.

Alle andern Versuche waren ihrem Charakter nach diesem hier im wesentlichen ähnlich. Sie wurden indessen bei mehrern verschiedenen Temperaturen ausgeführt, um den Temperaturkoeffizienten der Reaktion unter genau denselben Versuchsbedingungen zu messen, da die Neutralisationswärme entschieden mit der Temperatur variiert. Die Endtemperatur der Reaktion wird als die Temperatur genommen, die der isothermen Wärmeentwicklung entspricht, da die Wärmekapazitäten der Faktoren bei der Ermittlung der Gesamtwärmekapazität benutzt wurden[1]). Bei dieser und in allen spätern Berechnungen ist die spezifische Wärme des Wassers innerhalb desselben Bereichs als Einheit genommen worden. Da es sich hier ausschliesslich um einen Vergleich zwischen ähnlichen Versuchen handelt, ist dies vollkommen statthaft und reduziert alles auf dieselbe Grundlage.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen sollen die beiden Versuchsreihen mit Wasser allein im Kalorimeter bei ungefähr 20·7 und 19·8° unten angegeben werden, damit der Genauigkeitsbereich der Versuche erkannt werden kann. In dieser Tabelle bedeutet, wie vorher, Q_{100} die bei der Neutralisation von 100·0 g verdünnter Säure entwickelte Wärme, und U dasselbe Resultat, ausgerechnet in Grammäquivalenten Schwefelsäure.

Wassereichung.

Serie I A.

Nr.	Säureprobe	Wasser in g	Säure in g	T_2	$T_2 - T_1$	Q_{100} Kal.	U Kal. bei 20·7°
1	1 A	450·19	114·80	20·72°	4·224°	2168.4	16949
2	1 A	450·18	114·86	20·70	4·224	2167·4	16942
3	1 A	450·16	114·88	20·74	4·226	2168·1	16947
Gesamtmittel		450·18	114·85	20·72°	4·22470°	2168·0	16946

Nr.	Säureprobe	Wasser in g	Säure in g	T_2	$T_2 - T_1$	Q_{100} Kal.	U Kal. bei 19·77°
1	1 A	450·18	114·86	19·72°	4·235°	2173·0	16986
2	1 A	450·17	114·85	19·82	4·237	2175·8	17008[2])
3	1 B	450·15	114·85	19·75	4·233	2173·7	16991[2])
4	1 B	450·17	114·86	19·79	4·233	2173·5	16990[2])
5	1 B	450·18	114·86	19·77	4·233	2173·5	16990[2])
			Gesamtmittel	19·77°	4·2342°	2173·9	16993

[1]) Richards, Journ. Am. Chem. Soc. 25, 209 (1903).

[2]) Der neue und schwerere Gummistopfen erhöhte das Wasseräquivalent um 0·43 g.

Die Betrachtung der Ergebnisse zeigt im ganzen eine sehr befriedigende Konstanz. Die drei Versuche der Reihe 1 A, die alle bei ungefähr der gleichen Temperatur ausgeführt worden sind, weichen um weniger als $^1/_{40}$% vom Mittel ab. Die fünf Versuche der nächsten Reihe sind weniger befriedigend, aber die drei letzten sind vollkommen übereinstimmend miteinander und mit dem Mittel.

Aus den beiden Mittelwerten 16·946, bzw. 16·993, die bei den Temperaturen 20·72 und 19·77° festgestellt worden sind, lässt sich leicht berechnen, dass der Temperaturkoeffizient der Reaktion $\frac{\Delta U}{\Delta T}$ unter diesen Umständen —49·5 Kalorien beträgt.

Von Zeit zu Zeit wurden, um zu zeigen, dass die Säure in ihrer Zusammensetzung konstant blieb, und dass jeder der beiden 2-Liter-Kolben, die zur Aufbewahrung der Säure verwendet wurden, Material von der gleichen Konzentration enthielt, die Versuche bei andern Temperaturen wiederholt. Mit Hilfe des eben berechneten Temperaturkoeffizienten findet man, dass die Reaktion bei 20·00° 16·982 Kalorien, bei 20·47° 16·957 Kalorien usw. entwickeln sollte. Es war so möglich, die beobachtete Wärmeentwicklung bei verschiedenen Temperaturen mit der auf diese Weise berechneten zu vergleichen, und somit diese Bestimmungen als Kontrolle für die Konzentration der Schwefelsäure zu benutzen, oder — vom andern Standpunkt aus betrachtet — sie als ein Mittel zur Prüfung der Genauigkeit des Temperaturkoeffizienten zu verwenden. Die so von Zeit zu Zeit ausgeführten Versuche sind in der folgenden Tabelle angeführt.

Kontrollbestimmungen mit Wasser.

Nr.	Säure-probe	Wasser in g	Säure in g	T_2	$T_2 - T_1$	U (beob.)	U (ber.) 19·770	Diff. Kal.
1	1 B	450·18	114·87	20·47°	4·225°	16957	16958	—1
2	1 C	450·17	114·85	19·95	4·232	16988	16985	+ 3
3	1 E	450·19	114·87	20·68	4·222	16946	16947	— 1
4	1 F	450·19	114·87	20·47	4·227	16963	16958	+ 5
Gesamtmittel		450·18	114·865	20·39°	4·227			

Die Übereinstimmung dieser Ergebnisse ist in hohem Grade zufriedenstellend, denn zwei von ihnen geben wesentlich die berechneten Werte, und zwei andere weichen um einen Betrag ab, der nur ungefähr 0·001°, dem wahrscheinlichen Versuchsfehler, entspricht. Der letzte Versuch wurde mit dem letzten Teil der ursprünglichen 12 Liter Säure angestellt, und es waren nahezu vier Monate seit dem ersten Versuch verflossen.

Die in diesen Tabellen wiedergegebenen Resultate geben die Gewähr für die Annahme, dass die Säure eine bestimmte quantitative Wärmequelle liefert, auf die man sich verlassen kann, und auch dass die Methode der Entwicklung und Messung dieser Wärme jetzt auf eine Genauigkeit gebracht worden ist, die so gross ist, als die Umstände dies erfordern.

Nachdem so der Weg vorbereitet ist, können wir jetzt zu der Beschreibung der Arbeit mit den verschiedenen unter Beobachtung stehenden Lösungen übergehen.

Aus den obigen Bestimmungen war es möglich, die genaue Wärmemenge, die durch die Neutralisation einer gegebenen Säuremenge innerhalb der Temperaturgrenzen der Eichung entwickelt wird, zu berechnen. Indem man das Wasser dieser frühern Versuche durch eine bestimmte Menge einer andern Flüssigkeit ersetzte, konnte eine direkte Bestimmung der spezifischen Wärme der letztern ausgeführt werden. Wie schon angeführt, sind die Versuche — durch Regeln der benutzten Flüssigkeitsmengen — so geleitet worden, dass die Temperaturerhöhung in allen Bestimmungen im wesentlichen die gleiche war. Den Fall von $HCl . 100\ H_2O$ kann man als typisch betrachten. Nach seiner eingehenden Beschreibung werden die andern Fälle in Tabellenform angegeben werden.

Die Reinigung der Säure und die Herstellung der Lösung von geeigneter Konzentration ist schon beschrieben worden.

Obgleich die Methode der im Falle des Wassers benutzten so ähnlich war, wird es vielleicht am besten sein, die Details eines einzelnen Versuchs anzugeben, bevor sämtliche Daten in Tabellenform angeführt werden.

Bei der Salzsäure und in allen spätern Fällen betrug die gesamte Wärmekapazität des kalorimetrischen Systems 12·60 g anstatt 12·24 g, wie vorher angegeben, wegen des Gebrauchs anderer Gummistopfen, die 4·05 (anstatt 3·30 g) wogen. Wegen der geringern spezifischen Wärme von Salzsäure wie auch wegen ihrer grössern Dichte wurden im Kalorimeter ungefähr 466·5 g dieser Säure, an Stelle der beim Wasser benutzten 450·2 g verwendet. Eine Reihe von acht Vorversuchen ergab eine durchschnittliche Temperaturerhöhung von 4·231° unter diesen Bedingungen. (Dabei war die durchschnittliche Endtemperatur 20·34°). Dies entspricht einer spezifischen Wärme der Salzsäure von 0·9635, mit einem wahrscheinlichen Fehler von 0·0002 (nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet). Die Einzelergebnisse brauchen nicht angeführt zu werden, da sie nur Näherungsresultate waren, aber keines wich mehr als 0·1% vom Mittel ab. Ein einziger, aufs Geradewohl aus der Schluss-

reihe ausgewählter Versuch wird im Detail wiedergegeben werden, bevor die Zusammenfassung der Schlussreihe erfolgt.

Daten einer als Muster wiedergegebenen Bestimmung der spezifischen Wärme von $HCl.100\,H_2O$.

Serie II, Nr. 1. 17. Jan. 1910.

Temperaturangaben.

Anfängliche Thermometerablesung	=	16·120°	
Gesamte Kaliberkorrektion	= —	0·038°	
Anfangstemperatur (korrigiert) (T_1)			= 16·082°
Endliche Temperaturablesung	=	20·344°	
Gesamte Kaliberkorrektion	= —	0·030°	
Endtemperatur (korrigiert) (T_2)			= 20·314°
($T_2 - T_1$)	=	4·232°	
Korrektion für herausragenden Faden	= +	0·001°	
Temperaturintervall ($T_2 - T_1$) korrigiert			= 4·233°

Durch Neutralisation der Säure entwickelte Wärme.

Gewicht der Säure	=	114·87 g
Q für 100·00 g bei 20·31°	=	2170·7 Kal.
Q für 114·87 g bei 20·31	=	2493·4 „

Angaben über die Wärmekapazität (ausgedrückt in Wasseräquivalenten).

Wärmekapazität der Säure	=	x (loc. cit.)
Kalorimetersystem	=	12·60 g
$NaOH$	=	17·83 g
H_2SO_4 (114·87 g)	=	109·13 g
Gesamtwärmekapazität	= x +	139·56 g

Die insgesamt entwickelte Wärme ist gleich $(x + 139{\cdot}56).4{\cdot}233 = 2493{\cdot}4$ Kal. (loc. cit.)

Daher ist $x = 449{\cdot}47$ Kal./Grade.

Aber die in das Kalorimeter gebrachte Menge $HCl.100\,H_2O$ betrug 466·54 g. Daher ist die spezifische Wärme

$$= \left(\frac{\text{Wärmekapazität}}{\text{Wärmekapazität eines gleichen Gew. } H_2O}\right) = \frac{449{\cdot}47}{466{\cdot}54} = 0{\cdot}9634$$

Versuchsreihe über die spezifische Wärme von $HCl.100\,H_2O$.

Serie 2 A.

Nr.	Probe	$HCl.100\,H_2O$ in g	H_2SO_4	T_2	$T_2 - T_1$	Spez. Wärme $HCl.100\,H_2O$
1	A	466·52	114·86	20·00	4·237	0·9634
2	A	466·52	114·87	19·99	4·236	0·9637
3	A	466·51	114·86	20·21	4·236	0·9628
					Mittel	0·9633

Serie 2 B.

Nr.	Probe	$HCl . 100 H_2O$ in g	H_2SO_4	T_2	$T_2 - T_1$	Spez. Wärme $HCl . 100 H_2O$
1	B	466·54	114·87	20·31	4·233	0·9634
2	B	466·55	114·86	19·75	4·237	0·9641
3	B	466·50	114·86	20·08	4·239	0·9626
4	B	466·51	114·86	20·50	4·230	0·9636
					Mittel	0.9634
Gesamtmittel		466·52	114·863	20·12	4·235	0·9634

Der mittlere Wert der spezifischen Wärme von $HCl . 100 H_2O$ in dem Bereich zwischen 15·9 und 20·1° beträgt demnach, verglichen mit Wasser im selben Temperaturbereich 0·9634. Dies ist, innerhalb der wahrscheinlichen Versuchsfehlergrenzen 0·0001, gleich den Ergebnissen der Vorversuchsreihen. Man wird bemerken, dass die Höchstabweichung vom Mittel erheblich geringer als 0·1% ist. Der wahrscheinliche Fehler der sieben Bestimmungen beträgt nur ungefähr 1 in der vierten Dezimalstelle. Diese Bestimmungen sind typisch für die Versuche mit den andern Lösungen. Wegen der grossen Ähnlichkeit der Versuche untereinander wird es nicht notwendig sein, jeden von ihnen anzuführen, aber es sollen die Mittelwerte, ähnlich den Gesamtmitteln in der letzten Zeile der obigen Tabelle, für jedes der wesentlichen Daten angegeben werden, zugleich mit der Anzahl der Versuche.

Im Laufe der zuerst ausgeführten Versuche, nämlich aller derjenigen mit Salzsäure und Natriumhydroxyd, wurde das ursprüngliche Schwefelsäurepräparat aufgebraucht. Diese (als *A* bezeichnete) Lösung enthielt, wie bereits bemerkt, 6·275% Schwefelsäure. Für die übrigen Versuche musste eine neue (unten als *B* bezeichnete) Lösung hergestellt werden, deren Säuregehalt sich zu 6·283% ergab[1]). Um noch er-

[1]) In diesem Zusammenhang fand sich ein nicht uninteressanter Beweis für die Genauigkeit der Methode. Die Schwefelsäure wurde ursprünglich durch Titration mit einer Natriumhydroxydlösung analysiert, die sorgfältig eingestellt worden war, die aber einige Monate in einer mit Paraffin ausgekleideten Flasche gestanden war. Das Mittel der so ausgeführten Analysen ergab die Konzentration von 6·272%. Als die während der Neutralisation von ½ Mol Säure entwickelte Wärme bestimmt und mit der bei der frühern Säureportion gefundenen verglichen wurde, zeigten die beobachteten und berechneten Resultate eine erhebliche Abweichung voneinander. Die Konzentration der neuen Säure wurde aus den thermischen Daten berechnet und zu 6·282% gefunden. Eine Untersuchung der das Normalalkali enthaltenden Flasche zeigte eine Lücke im Paraffinüberzug, die die Berührung von Glas und Lösung gestattet hatte. Daher war das Alkali etwas alkalischer geworden. Es wurde eine frische Alkalilösung bereitet und sorgfältig eingestellt, und mit ihrer Hilfe wurde die Säure nochmals analysiert. Das Ergebnis dieser Analysen ist die oben

höhte Sicherheit zu erlangen, ist diese neue Lösung in zehn Versuchen mit reinem Wasser im Kalorimeter benutzt worden, die am Fuss der Tabelle unten angegeben sind. Die etwas grössere Konzentration der Säure verursachte in dieser letztern Reihe eine etwas grössere mittlere Temperaturerhöhung als in der ersten. Bei 20·19° würde die ursprüngliche Säure eine Erhöhung von 4·229° verursacht haben, und mit dieser neuen, 0·13 % konzentriertern Säure betrug die Erhöhung 4·234° — eine genaue Proportionalität. Es liesse sich kein befriedigenderer Beweis für die Übereinstimmung der Arbeit wünschen.

Selbstverständlich muss in jedem Falle, in dem die Säure *B* benutzt worden ist, der höhere Wert bei der Berechnung verwendet werden, während in jedem Falle, in dem Säure *A* Verwendung fand, der niedrigere Wert der richtige ist.

In der folgenden Tabelle wurde bei jeder Versuchsreihe die Durchschnittsmenge von 114·863 g Schwefelsäure pro Versuch verwendet, wenigstens war die Abweichung von dieser Durchschnittsmenge kleiner als der wahrscheinliche Versuchsfehler, so dass die Menge als eine Konstante betrachtet werden kann. In keinem der Einzelversuche, ausgenommen in der ersten Reihe mit Wasser auf S. 602 stieg die Säuremenge über 114·87 g, oder fiel sie unter 114·85 g. Die Mittelwerte für die verschiedenen Reihen lagen 114·863 viel näher als diese Zahlen. Die Wärmekapazität des festen Apparats war auch konstant und betrug immer 12·60 g, ausgenommen in den ersten vier, schon tabellierten Versuchen mit Wasser, und es wurde immer eine konstante Menge Alkalihydroxyd verwendet. Die andern, in den Versuchen gefundenen Grössen sind in der folgenden Tabelle angegeben. Die dort angeführten Zahlen sind, wie schon gesagt, Gesamtmittel, ähnlich denjenigen, die sich am Fuss der eben angeführten Tabelle finden. Wegen der grossen Ähnlichkeit der Versuche erscheint es nicht der Mühe wert, jeden im Detail anzugeben. Jedermann kann für sich selbst aus den unten angegebenen Daten die mittlern Resultate für die spezifischen Wärmen berechnen. Die einzigen, wesentlichen, in der Tabelle nicht unmittelbar angegebenen Zahlen sind die Abweichungen unter den Einzelversuchen, aber über diese geben die nach der Theorie der kleinsten Quadrate berechneten, in der letzten Spalte angeführten „wahrscheinlichen Fehler" ausreichenden Aufschluss. Hieraus wird ersichtlich sein, dass zwei von

---

angegebene Zahl, nämlich 6·283 % oder innerhalb 0·02 % Übereinstimmung mit der Berechnung aus den thermischen Daten. Es ist demnach klar, dass der kalorimetrische Vorgang so sachgemäss angeordnet worden ist, dass er ein sehr genaues Verfahren der quantitativen acidimetrischen Analyse darstellt.

den Reihen etwas weniger gute Übereinstimmung zeigen als die oben angegebene, aber die meisten von ihnen waren reichlich eben so gut wie die Musterreihe oder tatsächlich sogar besser. In anderer Hinsicht auch lässt diese Tabelle der Mittelwerte der Arbeit vielleicht nicht vollkommene Gerechtigkeit widerfahren: sie gibt keine lebhafte Vorstellung des sehr grossen Aufwandes an Mühe, während vieler Monate, der erforderlich war, die zahlreichen, in so gedrängter Form tabellierten Resultate zu erhalten.

Daten und Ergebnisse der Bestimmung der spezifischen Wärmen.

	Zahl der Versuche		Mittl. Gew. der Lösung	Mittl. Endtemperatur	Mittl. Temp.-Erhöhung	Spez. Wärme (Bereich ungefähr 16—20·2°)	Wahrsch. Fehler
H_2O bei 19·77°	5	*A*	450·18	19·77°	4·234	Normal-	
H_2O bei 20·39°	4		450·18	20·39	4·227	kontroll-	
H_2O bei 20·72°	3	*A*	450·18	20·72	4·225	versuch	
$HCl.200\,H_2O$	8	*A*	458·99	20·24	4·226	0·9814	0·0002
$HCl.100\,H_2O$	7	*A*	466·52	20·12	4·235	0·9634	± 0·0001
$HBr.100\,H_2O$	4	*B*	471·18	20·29	4·276	0·9433	± 0·0000
$HJ.100\,H_2O$	6	*B*	480·20	20·41	4·2885	0·9213	± 0·0001
$HNO_3.100\,H_2O$	7	*B*	467·45	20·31	4·249	0·9584	± 0·0002
$HClO_4.100\,H_2O$	4	*B*	471·17	20·34	4·283	0·9466	± 0·0001
$KOH.100\,H_2O$	4	*B*	471·18	20·04	4·232	0·9568	± 0·0001
$NaOH.100\,H_2O$	6	*A*	465·13	20·29	4·233	0·9664	± 0·0001
$NaOH.200\,H_2O$	7	*A*	457·97	20·08	4·231	0·9827	± 0·0001
$LiOH.100\,H_2O$	5	*B*	461·19	20·34	4·2154	0·9813	± 0·0001
H_2O bei 20·19°	10	*B*	450·18	20·19	4·234	Normalvers.	

Der Hauptzweck bei der Bestimmung dieser spezifischen Wärmen war die Gewinnung einer Grundlage für die Berechnung der Neutralisationswärmen in den verschiedenen in Betracht kommenden Substanzen, aber die Werte sind trotzdem an sich nicht ohne Interesse.

Die Bedeutung von Resultaten dieser Art lässt sich natürlich am leichtesten überblicken, wenn die Resultate für Grammoleküle berechnet werden, und wenn dies erfolgt ist, sind zwei Gruppen von Vergleichen möglich; erstens hinsichtlich der Wirkung der Verdünnung auf die Molekularwärme einer gegebenen Substanz und dann hinsichtlich der Wirkung der Variierung der in Betracht kommenden Ionen.

Betrachten wir die erstere Wirkung der Verdünnung der Salzsäure. Die Lösung $HCl.100\,H_2O$ wiegt pro Mol Salzsäure 36·46 + 1801·5 g. Mit einer spezifischen Wärme von 0·9634 gibt das eine Molekularwärme von 1770·6. Wenn 100 Mole Wasser dieser Lösung hinzugefügt worden sind, besitzt sie ein Gesamtmolekulargewicht von 3639·5 und eine molekulare Wärmekapazität von 3571·8, berechnet aus ihrer spezifischen

Wärme 0·9814. Der Unterschied zwischen den gesamten molekularen Wärmekapazitäten dieser beiden Lösungen beträgt 1801·2, oder fast ebenso viel wie die Wärmekapazität 1801·5 des hinzugefügten Wassers. Die kleine Abnahme ist nicht grösser als der mögliche Versuchsfehler, aber es ist wahrscheinlich, dass die verdünnte Lösung wirklich eine geringe Abnahme von ungefähr dieser Grössenordnung erleidet.

Führen wir dieselbe Rechnung für Natriumhydroxyd aus, so finden wir die molekulare Wärmekapazität von $NaOH.100H_2O$ zu 1780 und diejenige von $NaOH.200H_2O$ zu 3580. Der Unterschied ist hier wieder etwas geringer als die Wärmekapazität des zugefügten Wassers, denn sie beträgt 1800 anstatt 1801·5, ein Unterschied von fast 0·1 %. Offenbar sind Lösungen von starken Basen und Säuren, die so grosse Mengen wie 100 Mole Wasser enthalten (ungefähr halbnormale Lösungen ihrer Äquivalentkonzentration nach) schon so verdünnt, dass der grösste Teil des zugefügten Wassers nicht beeinflusst wird, oder es müssen wenigstens so geringe Änderungen, wie sie das Wasser erleidet, durch entgegengesetzte Wirkungen aufgehoben werden.

Wenden wir uns nun zum Vergleich der verschiedenen Stoffe, alle in Lösungen mit 100 Molen Wasser auf jedes Mol gelöster Substanz, so finden wir andere interessante und bedeutsame Beziehungen. In der folgenden Tabelle sind die Molarwärmen aller Substanzen zum Vergleich zusammengestellt:

Tabelle 14.

Die molekularen Wärmen der Säure- und Alkalilösungen vom Typus $MX.100H_2O$.

Lösung	Molekulargewicht	Spezifische Wärme	Molekulare Wärme
HCl	1801·5 + 36·46	0·9634	1771
HBr	1801·5 + 80·92	0·9434	1776
HJ	1801·5 + 127·93	0·9213	1778
HNO_3	1801·5 + 63·02	0·9584	1787
$HClO_4$	1801·5 + 100·46	0·9466	1801
$LiOH$	1801·5 + 23·95	0·9813	1791
$NaOH$	1801·5 + 40·00	0·9665	1780
KOH	1801·5 + 56·10	0·9568	1777

Aus dieser Tabelle wird klar, dass bei den Halogensäuren die Molarwärme mit dem Molekulargewicht ansteigt. Die weitere Zunahme im Falle der Salpeter- und Überchlorsäure ist nach der zunehmenden Grösse und „Komplexität“ dieser Moleküle nur zu erwarten. Anderseits ist zu bemerken, dass bei den Alkalien die molekularen Wärmen abnehmen, wenn das Atomgewicht des Metalls steigt.

Natürlich liegen viele Umstände diesen Erscheinungen zugrunde; der Ionisationsgrad, der Hydratationsgrad beider Ionen und der nicht dissociierten Substanz, und in Wirklichkeit kommen hier auch alle jenen andern noch unbestimmten Faktoren, die zusammen die spezifischen Volumina und alle andern Eigenschaften der Lösungen hervorbringen, ins Spiel. Welches immer die schliessliche Deutung dieser Dinge sein mag, so ist klar, dass die eben angegebenen Daten bei der endgültigen Beurteilung der Sachlage in Betracht gezogen werden müssen.

Es ist uns ein Vergnügen, unsere Verpflichtung für den freigebig gewährten Beitrag der Carnegie Institution of Washington, dessen wir uns zur Anschaffung der für diese Untersuchung notwendigen Apparate und Chemikalien bedient haben, zum Ausdruck zu bringen.

Zusammenfassung.

In dieser Mitteilung ist ein verbesserter Apparat zur Bestimmung der spezifischen Wärmen von Lösungen oder andern Flüssigkeiten beschrieben worden. Die Methode gründet sich auf die Entwicklung bestimmter Wärmemengen durch die Neutralisation bestimmter Mengen reiner Schwefelsäure.

Der Apparat ist imstande, Resultate von grosser Genauigkeit zu liefern. Die Einzelabweichungen sind derart, dass mit fünf oder sechs Versuchen der wahrscheinliche Fehler der mittlern spezifischen Wärme in der Regel weniger als 0·0001 beträgt. Wegen dieses hohen Genauigkeitsgrades ist klar, dass die verwendeten Quecksilberthermometer ein angemessenes Mittel zur Temperaturmessung für diese Zwecke sind.

Mit diesem Apparat sind die spezifischen Wärmen verdünnter Lösungen von Salz-, Bromwasserstoff-, Salpeter- und Perchlorsäure, sowie auch von Lithium-, Natrium- und Kaliumhydroxyd bestimmt worden.

Aus den Resultaten sind die Molekularwärmen der Lösungen berechnet worden, und es ist auf Beziehungen zwischen diesen hingewiesen worden. Es wurde gezeigt, dass die Molekularwärmen auf systematische Weise variieren.

Über die Beziehungen instabiler Formen zu stabilen.

Von

Hermann Lautz.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 21. 4. 13.)

Das weite Gebiet instabiler Kristallformen ist noch verhältnismässig wenig durchforscht worden, weil die kurze Lebensdauer der instabilen Formen Untersuchungen auf diesem Gebiet wesentlich erschwert. Will man sich mit einer instabilen Form näher beschäftigen, so hat man vor allen Dingen die Abhängigkeit ihres spontanen Kristallisations- und Umwandlungsvermögens von der Temperatur, ihre lineare Kristallisationsgeschwindigkeit, ihre Gleichgewichtstemperatur mit der Schmelze und ihre Umwandlungsgeschwindigkeit in die stabile Form zu untersuchen. Auf Grund der Kenntnis dieser Eigenschaften der instabilen Form kann man dann beurteilen, ob eine eingehendere Untersuchung derselben betreffs Volumen, Schmelzwärme, spezifischer Wärme, Ausdehnung, Kompressibilität, Verhalten im Zwei- und Mehrstoffsystem ausführbar ist.

Bei meinen Untersuchungen habe ich mich nicht an einen strengen Plan halten können, sondern das genauer festzustellen gesucht, was mir erreichbar schien. Deshalb ist auch im folgenden das Beobachtungsmaterial nicht nach allgemeinen Gesichtspunkten gegliedert, sondern von Stoff zu Stoff habe ich die speziellen Eigentümlichkeiten möglichst genau kennen zu lernen gesucht. Ich glaube, dass dieses Verfahren auf dem interessanten und so ereignisreichen Gebiet der instabilen Formen für diejenigen, welche genau wissen wollen, wie sich in den angegebenen Beziehungen ein instabiler Stoff verhält, wertvoller sein wird als wenn ich die allgemeinen Gesichtspunkte so betont hätte, dass die speziellen Beobachtungen gegenüber jenen zurückgetreten wären.

Resorcin.

Auf den Polymorphismus des Resorcins hat zuerst O. Lehmann aufmerksam gemacht (Molekularphysik, Bd. I, S. 203). Er beobachtete unter dem Mikroskop zwei Formen, von denen er die eine für instabil hielt, weil sie sich beim Erwärmen in eine stabilere umwandelte. Infolgedessen bezeichnete er das Stabilitätsverhältnis der beiden Formen

als monotrop. Die genauere Untersuchung hat aber gelehrt, dass die von Lehmann als monotrop angesprochene Form in Wirklichkeit nicht total instabil ist, sondern zu der andern Form im Verhältnis partieller Instabilität steht. Es hat sich nämlich herausgestellt, dass die beiden Formen, die am häufigsten aus der Schmelze des Resorcins kristallisieren, einen Umwandlungspunkt bei 70·8° besitzen. Ferner ergab sich das nicht häufig vorkommende Resultat, dass die bei höhern Temperaturen stabile Form I das kleinere spezifische Volumen hat als die bei tiefern Temperaturen stabilere Form II. Infolgedessen muss die Gleichgewichtskurve der Formen I und II mit steigendem Druck zu tiefern Temperaturen fallen. In Fig. 1 ist das hypothetische Zustandsdiagramm des Resorcins in Analogie mit den Erfahrungen von G. Tammann beim Wasser[1]) und Jodsilber[2]) entworfen. Der Schmelzpunkt der stabilen Form liegt bei 110·0°, und da das Resorcin unter Volumvergrösserung schmilzt, so muss die Schmelzkurve mit steigendem Druck zu höhern Temperaturen ansteigen (Gleichgewichtskurve 0—I). Die Umwandlungskurve I—II fällt mit steigendem Druck zu tiefern Temperaturen, und da die Erfahrung gezeigt hat, dass eine weniger dichte Form in der Regel bei höhern Drucken in eine dichtere übergeht, so ist in Analogie mit dem Eis I, dem Ammoniumnitrat[3]) und dem Jodsilber anzunehmen, dass bei einem höhern bisher nicht bekannten Druck die Form II in eine Form III übergehen wird, und auf der Gleichgewichtskurve II—III mit einer dichtern Form, die, wenn die Gleichgewichtskurve I—III mit steigendem Druck zu höhern Temperaturen geht, noch dichter als die Form I ist, ins Gleichgewicht kommen wird. Beim Resorcin findet man den seltenen Fall, dass es möglich ist, den Schmelzpunkt der Form II zu bestimmen, er liegt bei 108°[4]). Anderseits lässt sich die Form I beliebig weit unterkühlen.

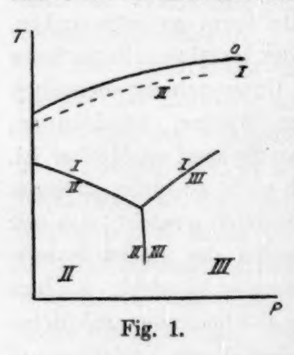


Fig. 1.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 72, 609 (1910).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 75, 733 (1911).

[3]) Ann. der Phys. [4] 6, 223 (1902).

[4]) Bei höherer Temperatur wandelt sich Form II mit der Zeit in Form I um, und bei langsamem Erhitzen schreitet die Umwandlung von II in I so weit vor, dass man nur den Beginn des Schmelzens von I beobachten kann. Daher wurde der Schmelzpunkt von II in der Weise bestimmt, dass Resorcin-II-präparate, die zwischen zwei Deckgläschen auskristallisiert waren, in Paraffinölbäder von immer höherer Temperatur gebracht wurden. Bei der Dünne der Gläschen nimmt das Präparat die

Das spontane Bildungsvermögen der Formen des Resorcins.

Das spontane Kristallisationsvermögen des Resorcins ist von G. Tammann untersucht worden[1]). Derselbe fand drei Arten von Kernen: Erstens grobstrahlige Kerne mit bedeutender Kristallisationsgeschwindigkeit und dem Schmelzpunkt 110°, zweitens weisse, undurchsichtige Kugeln mit viel geringerer Kristallisationsgeschwindigkeit, drittens ein einziges Mal einen klaren Kristall einer dritten Form, der bei 17° sich bildete am Rand eines Kerns I und bei 94° viel langsamer wuchs als der Kern I. G. Tammann hat nur die Gesamtzahl der Kerne bestimmt und gefunden, dass dieselbe etwa von + 20° an merklich wird und bis — 15° wächst. Die Kernzahlen von I und II lassen sich trennen, Kerne von I bildeten sich bei meinen Versuchen von 40° ab, und ihre Zahl nahm zu bis — 20°, Kerne von II traten erst bei Temperaturen unter 10° auf, und ihre Anzahl wuchs bis — 15°. Die Zahl der Kerne, die sich bei verschiedenen Temperaturen in einem Glasröhrchen bildeten, das bei 2 mm innerer Weite 0·6 g Resorcin enthielt, ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

	45°	38°	30°	20°	10°	0°	—7°	—15°	—20°	—50°
Zahl der Kerne I (Schmelzpunkt 110°)	0	1	1	2	5	12	20	30	>30	0
Zahl der Kerne II (Schmelzpunkt 108°)	0	0	0	0	0	3	25	>25	>25	0

Bei sehr rascher Abkühlung — beim Auflegen einer Schicht geschmolzenen Resorcins zwischen dünnen Deckgläschen auf Quecksilber von — 20° — traten gelegentlich unterhalb — 10° klare Kerne einer dritten Form in Gestalt von durchsichtigen Scheiben auf, die zwischen — 30 und + 10° in Berührung mit I und II sich in diese verwandelten. Da diese dritte Form stets in Begleitung von I oder II erschien, konnte sie nicht bis zu ihrem Schmelzpunkt erwärmt werden, sondern ging stets schon vorher in I, bzw. II über. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese instabile Form sich von dem von G. Tammann gefundenen ebenfalls klaren Kern unterscheidet, denn die von mir gefundenen klaren Kerne wandelten sich, wie erwähnt, schon unterhalb 10° schnell in I oder II um, während der von G. Tammann beobachtete Kern in Berührung mit einem Kern I eine Temperaturerhöhung von 17 auf über 90° vertrug.

Temperatur des Bads an, noch bevor sich Kerne von I bilden. Ein Schmelzen von II wurde in dieser Weise zuerst bei 108 bis 108·5° bemerkt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 467 (1898).

Es sind also Kerne von vier verschiedenen Formen des Resorcins festgestellt worden, von zwei derselben, I und II, wissen wir, dass sie stabil sind, ausserdem haben wir eine dritte stabile Form auf Grund des Zustandsdiagramms zu erwarten. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse über den Polymorphismus des Resorcins lässt sich natürlich nicht entscheiden, in welche der drei Gruppen des Zustandsdiagramms der von G. Tammann beobachtete Kern gehört, ebenso auch nicht, in welcher Beziehung die von mir gefundene Form zu diesen Gruppen steht.

Die Kernzahl bei der Umwandlung von II in I ist davon abhängig, bei welcher Temperatur die Schmelze vorher in Form II auskristallisiert ist. Je tiefer diese Temperatur war, desto grösser ist die Anzahl der Umwandlungszentren, wie folgendes Beispiel zeigt:

Form II kristallisierte aus bei	Zahl der Kerne I in Form II bei 85°
85°	3
60	18
50	35

Die Zahl der neuentstehenden Kerne I nimmt in jedem Fall mit steigender Temperatur zu und scheint bei 105° ihr Maximum noch nicht überschritten zu haben.

Die Umwandlung I → II unterhalb 70·8° tritt sehr selten spontan ein und bei allen Temperaturen von dem Umwandlungspunkt 70·8° an bis — 10° mit äusserst kleiner Kernzahl.

In den von mir gefundenen instabilen klaren Kernen habe ich eine spontane Bildung anderer Formen nicht beobachtet.

Bestimmung des Umwandlungspunkts und des spezifischen Volumens.

Die Bestimmung des Umwandlungspunkts ist, weil sich die Form II überhitzen und die Form I stark unterkühlen lässt, mit gewissen Schwierigkeiten verbunden, doch kann sie im Dilatometer in folgender Weise ausgeführt werden. Die Versuche wurden mit 4 bis 5 g Resorcin mit Xylol als Sperrflüssigkeit ausgeführt. Bei Erwärmen von II trat bei 74° Kontraktion ein, die Umwandlung hatte also eingesetzt. Durch eine Abkühlung auf 60° wurde die Kontraktion in 30 Minuten nicht rückgängig. Beim Wiedererwärmen setzte sie bei 70·8° von neuem ein, und zwar stets bei dieser Temperatur. Daraus kann man wohl schliessen, dass etwas unterhalb 70·8° der Umwandlungspunkt liegt — was übrigens durch die Bestimmung der linearen Umwandlungsgeschwindigkeit bestätigt wurde.

Die Versuche mit dem Dilatometer ergaben für die Kontraktion bei dem Übergang des Resorcins aus der Form II in die Form I bei 70·8° den Wert:

$$\Delta v = 0{\cdot}0239 \pm 0{\cdot}0033 \text{ ccm/g}.$$

Nach der Schwebemethode wurde in wässeriger *KCl*-Lösung bei 20° bestimmt:

Dichte von Form I:	1·292	spezifisches Volumen von Form I:	0·774
Dichte von Form II:	1·271	spezifisches Volumen von Form II:	0·787.

Der Volumunterschied der beiden Formen ergibt sich also nach der Schwebemethode bei 20° zu $\Delta v = 0{\cdot}013$ ccm/g. Dem nach der dilatometrischen Methode gefundenen Wert ist wohl der Vorzug zu geben.

Die linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten der Resorcinformen I und II.

Die lineare K. G. wurde bestimmt in U-Röhrchen von 2 mm innerer Weite und einer Stärke der Glaswand von 0·3 mm. Es wurde gefunden:

Tabelle 2.

Resorcin I.

105°	100°	95°	90°	85°	80°	75°
93 ± 22	179 ± 13	266 ± 17	334 ± 15	374 ± 17	423 ± 9	417 ± 3

70°	60°	50°	45°	30°	20°
416 ± 28	422 ± 6	417	420 ± 20	416 ± 12	415 ± 15

Resorcin II.

85°	80°	75°	70°	67·5°	60°
123 ± 9	161 ± 9	210 ± 7	245 ± 5	258 ± 8	269 ± 8

50°	45°	40°
265 ± 2	269 ± 3	272 ± 10

Oberhalb 90° konnte die lineare K. G. von II nicht mehr untersucht werden, da zu rasch Umwandlung in I eintrat. Bei tiefern Temperaturen als den in Tabelle 2 angegebenen machte Kernbildung die Messung unmöglich. Wie Versuche mit geschmolzenem Resorcin, das zwischen zwei Deckgläschen rasch abgekühlt wurde, zeigten, beträgt bei 0° die K. G. sowohl der einen wie der andern Form nur noch ca. 0·8 bis 1 mm in der Minute und nimmt bei noch tiefern Temperaturen weiter ab, bei ca. — 10° liess sich wenigstens in 5 Minuten auch mikroskopisch kein Weiterwachsen mehr feststellen. Unterhalb von ungefähr + 5° hat übrigens Form II eine etwas grössere lineare K. G. als I, während das Verhältnis oberhalb dieser Temperatur umgekehrt war.

Die Werte der Kristallisationsgeschwindigkeiten sind in Fig. 2 graphisch dargestellt. Die Kurven zeigen für beide Formen ein weites Gebiet, in dem die K. G. von der Temperatur unabhängig ist, es lässt sich bei Form I über 60°, bei Form II über 30° verfolgen. Bei den Temperaturen, die dem aufsteigenden Ast der Kurven entsprechen, war bei beiden Formen der in der Schmelze wachsende Kristallfaden zackig begrenzt oft mit weit vorauseilenden einzelnen Nadeln an der Glaswand. Bei tiefern Temperaturen erschien die Grenze von Kristall und Schmelze glatt. Nach Aussehen und Farbe unterschieden sich beide Formen sehr wenig, nur im durchfallenden Lichte zeigt sich die bei tiefer Temperatur beständige Form II etwas durchscheinender als Form I.

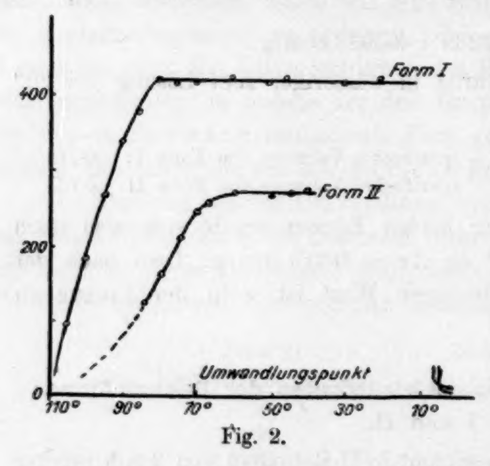


Fig. 2.

Die klare instabile Form III hat in dem Gebiet zwischen 0 und — 10° ungefähr dieselbe lineare K. G. wie die Formen I und II — ca. 0·8 mm bis 1 mm in der Minute. Oberhalb 0° bleibt die K. G. von III hinter denen der andern beiden Formen zurück. Die K. G. von III konnte, besonders bei höhern Temperaturen, nicht genauer bestimmt werden, weil neben ihr spontan stets auch Kerne von I oder II entstehen, welche in Berührung mit III diese Form bald aufzehren.

Die linearen Umwandlungsgeschwindigkeiten der Resorcinformen I und II.

Die lineare U. G. der bei tiefern Temperaturen stabilen Form II in die bei höhern Temperaturen stabile Form I wurde in denselben U-Röhrchen bestimmt wie die lineare K. G. Erhitzt man II über den Umwandlungspunkt, so treten schon wenig oberhalb desselben Kerne von I in II auf, so dass ein besonderes Impfen mit I nicht nötig ist. Um nicht durch die Menge der Umwandlungszentren in der Beobachtung der U. G. behindert zu werden, lässt man zweckmässig die Schmelze nicht unterhalb 70° in der Form II auskristallisieren. — Die Kerne von I sind bedeutend undurchsichtiger als Form II und heben sich auch im auffallenden Licht als reinweisse Flecken scharf von ihrer

mehr grauen Umgebung ab. Ihr Wachstum lässt sich also bequem verfolgen. Wie zu erwarten, war die Grenze von I und II gegen II hin konvex. Da bei der Umwandlung von II in I Wärme absorbiert wird, so ist die Temperatur an den zentralen Stellen am grössten, und infolgedessen eilt hier die Umwandlung der Umwandlung an den peripheren Stellen voraus. Die Werte der linearen U. G. II → I sind in mm pro Minute folgende:

Tabelle 3.

90°	85°	80°	75°	70°
7·33 ± 0·17	5·45	3·22 ± 0·20	1·37 ± 0·13	< 0·001

Die Umwandlung der Form I in die Form II lässt sich weniger leicht verfolgen. Wegen der sehr geringen linearen U. G. wurde das Resorcin zwischen zwei Deckgläschen gebracht, und das Fortschreiten der Umwandlungsgrenze mikroskopisch mit dem Okularmikrometer gemessen. Die Herstellung von I wurde bei den folgenden Bestimmungen immer durch Impfen der Schmelze bei + 5 bis 0° mit der Form I ausgeführt. Nachdem die Form I sich gebildet hatte, wurde das Präparat am Rande des Deckgläschens mit II geimpft und dann 5 bis 10 Minuten in einem verschlossenen Reagensrohr in ein Bad gebracht, das die Beobachtungstemperatur hatte. Jedesmal vor und nach ihrer Messung bei höherer Temperatur wurde an demselben Präparat eine Messung bei Zimmertemperatur gemacht. Nur wenn diese Kontrollmessungen mit den frühern Resultaten übereinstimmten, ist auch der für die höhere Temperatur erhaltene Wert als zuverlässig betrachtet worden. Die Werte der linearen U. G. I → II in mm pro Minute sind folgende:

Tabelle 4.

60°	55°	48°	38°	30°	20°
< 0·001	0·05	0·298 ± 0·034	0·40	0·367	0·33 ± 0·01

Fig. 3 gibt ein Bild der linearen U. G. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Oberhalb des Umwandlungspunkts ist die Geschwindigkeit, mit der sich Form II in Form I umwandelt, als Wachstumsgeschwindigkeit der Form I durch positive Grössen dargestellt. Unterhalb des Umwandlungspunkts ist dagegen die U. G. der Form I in die Form II als Auflösungsgeschwindigkeit der Form I durch negative Grössen wiedergegeben.

In der Tabelle 4, sowie in der Fig. 3 sind die grössten Werte eingetragen, welche die U. G. bei den betreffenden Temperaturen gezeigt hat. Die Bestimmung der U. G. von I in II wird nämlich dadurch sehr behindert, dass in den platten Kristallfäden von I zwischen Deckgläschen

und Objektträger sich Risse bilden, welche senkrecht zur Längsachse des Kristallfadens stehen. Die Bildung dieser Risse ist darauf zurückzuführen, dass die Kristalle sich stärker bei der Abkühlung kontrahieren als die beiden Glasplatten. Kommt nun die Grenze von I und II an solch einen Riss, so wird die Umwandlung aufgehalten, und es dauert gewöhnlich einige Zeit, bis sie über den Riss sich fortpflanzt, oder sie überschreitet denselben überhaupt nicht. Daher mussten zu der Bestimmung der U. G. immer solche Stellen gewählt werden, an denen kein Riss der Umwandlung im Wege stand.

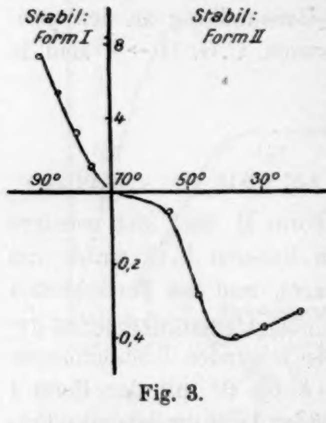


Fig. 3.

Die lineare U. G. ist besonders abhängig von der Orientierung der Kristalle I und II und am grössten, wenn die Umwandlung in der Richtung auf den Mittelpunkt eines Sphärolithen von I zuwächst. Dieser Unterschied ist wohl hauptsächlich darauf zurückzuführen, dass die Grenze zwischen zwei Kristallfäden langsamer überschritten wird, als wenn sich die Umwandlung durch denselben Kristallfaden fortpflanzt. Jedenfalls soll nicht behauptet werden, dass durch diese Beobachtung eine Abhängigkeit der U. G. von der Richtung im Medium nachgewiesen ist. Eine solche ist ja zu erwarten, sie könnte aber nur bestimmt werden, wenn grössere homogene Massen des Mediums zur Verfügung stehen.

Die U. G. hängt ferner von der Temperatur ab, bei welcher die Kristallfäden von I entstanden sind. Impft man die Schmelze über 20° mit der Form I, so wächst bei derselben Temperatur die Form II in diesen Fäden viel langsamer, als wenn die Kristallfäden von I durch Impfung der Schmelze bei 0° entstanden sind, nämlich bei 20° nach Herstellung der Form I bei 0°: 0·33 mm pro Minute und nach Herstellung der Form I bei z. B. 30°: 0·02 mm. Bei der Entstehung der Form I zwischen 20 und 60° scheint die Temperatur keinen merklichen Einfluss auf die Geschwindigkeit zu haben, mit welcher II in I wächst. Erst bei der Entstehung von I unterhalb 20°, besonders bei 0°, wird die Wachstumsgeschwindigkeit von II in I merklich vergrössert. Hieraus wäre zu schliessen, dass die molekulare Zusammensetzung der Form I in hohem Masse von der Temperatur abhängt, bei der sie entstanden ist. In dem Gebiet maximaler konstanter K. G. zwischen 80 und 20° bildet sich I immer bei derselben Temperatur aus einer Schmelze,

deren molekulare Zusammensetzung an der Kristallisationsgrenze von der Temperatur nicht abhängt. Bei 0° beträgt die K. G. nicht mehr 420, sondern ca. 1 mm pro Minute. Dementsprechend kann bei 0° die molekulare Zusammensetzung von I eine ganz andere sein, als wenn sich I zwischen 20 und 80° aus der Schmelze bildet. Dass in der Tat in der molekularen Zusammensetzung der bei verschiedenen Temperaturen gebildeten Kristalle von I ein Unterschied besteht, darauf weist die gefundene Abhängigkeit der U. G. von I in II von der Vorgeschichte von I hin.

Dass die U. G. bei der gleichen Temperatur verschiedene Werte zeigt, ist auch bei dem Schwefel beobachtet worden. Gernez[1]), der hierüber zuerst Messungen anstellte, fand, dass die U. G. abhängig ist von der Temperatur des Bades, in dem der Schwefel geschmolzen wurde, von der Dauer der Zeit, während welcher er auf dieser Temperatur gehalten wurde, und von der Dauer der Unterkühlung, die dem Impfen vorherging. Auch für die K. G. konnte Gernez eine Abhängigkeit von der Temperatur, bis auf welche der geschmolzene Schwefel erhitzt wurde, feststellen. Bei Resorcin existiert die letztere Abhängigkeit nicht. Offenbar stellt sich im flüssigen Resorcin das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülen desselben sehr schnell ein. Denn erstens erwies sich die grosse K. G. von 420 mm in weiten Grenzen von der Unterkühlungstemperatur als unabhängig, und zweitens lehrten Versuche, bei denen flüssiges Resorcin bis 200° vor Bestimmung der K. G. 1 bis 15 Minuten lang erwärmt und darauf schnell unterkühlt wurde, dass auch nach dieser Vorgeschichte die K. G. denselben grossen Wert von 420 mm in der Minute hatte.

Die Fähigkeit der Form II des Resorcins, sich überhitzen zu lassen, und die Fähigkeit der Form I, sich unterkühlen zu lassen, ermöglichten es, das Diagramm der U. G. mit derselben Vollständigkeit auszuarbeiten, wie sie bisher nur beim Schwefel von Gernez erreicht wurde. Das Bild ist bei beiden Stoffen insofern das gleiche, als oberhalb des Umwandlungspunkts die U. G. mit steigender Temperatur rasch zunimmt, während sie unterhalb dieses Punkts zunächst mit abnehmender Temperatur wächst bis zu einem Maximum und dann bei noch tiefern Temperaturen wieder kleinere Werte annimmt. — Gernez hat die Werte, die er für die lineare U. G. bestimmte, in der Weise mitgeteilt, dass er die jeweilige Zeitdauer angibt, die zum Fortschreiten der Umwandlung um 10 mm bei einer gewissen Temperatur notwendig ist. Rechnet

[1]) Journ. Phys. Chim. [2] **2**, 159 (1883); [2] **3**, 58 und 286 (1884); [2] **4**, 349 (1885).

man diese Zahlen um in mm pro Minute, so erhält man die Werte, die in Fig. 4 graphisch dargestellt sind.

Die beiden Diagramme für die U. G. der Resorcinformen und der Schwefelformen sind mit der von G. Tammann entwickelten Theorie in Übereinstimmung. Danach ist folgendes zu erwarten: Geht ein Stoff in eine neue Phase über, so ist die Geschwindigkeit dieses Vorgangs an dem Umwandlungspunkt selbst gleich Null. Wird bei dem Vorgang Wärme absorbiert, so wird die Geschwindigkeit der Umwandlung von der Temperatur des Gleichgewichts an mit zunehmender Temperatur wachsen. Findet dagegen Übergang in eine Phase statt, deren Stabilitätsbereich bei tiefern Temperaturen liegt als das Stabilitäsbereich der verschwindenden Phase, so wird Wärme frei. Diese behindert zuerst die Umwandlung, sich mit voller Geschwindigkeit zu entwickeln. Je tiefer die Temperatur der Phase ist, in der die Umwandlung vorschreitet, desto schneller fliesst die freiwerdende Wärmemenge von der Umwandlungsgrenze ab.

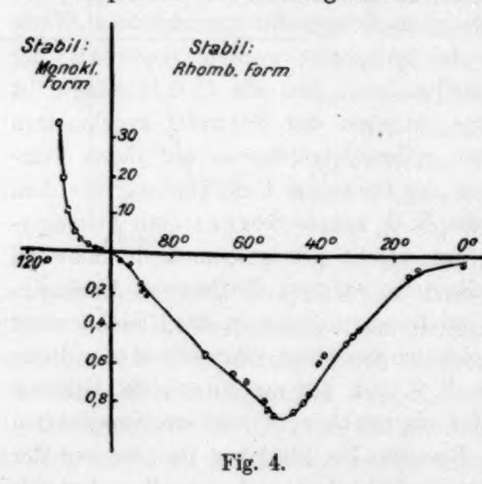


Fig. 4.

Die U. G. wird also mit abnehmender Temperatur zuerst zunehmen, dann aber, wenn sie sehr gross ist, einen von der Unterkühlung unabhängigen Wert erreichen, um bei tieferer Unterkühlung schliesslich abzunehmen. Bei kleinern Werten der U. G. oder bei kleinern Umwandlungswärmen tritt an Stelle eines Gebiets von der Temperatur unabhängiger Geschwindigkeit ein Maximum auf. Das Diagramm der U.G. des Resorcins genügt ebenso wie das des Schwefels diesen Forderungen der Theorie.

Dass auch für den Schmelzvorgang dieselben Betrachtungen zutreffen, hat schon früher G. Tammann[1]) experimentell nachgewiesen, wenn auch nicht an dem linear, so doch an dem dilatometrisch gemessenen Vorgang beim Schmelzen der Lävulose.

Die lineare U. G. der instabilen klaren Form III in Form I konnte zwischen — 10 und + 5° bestimmt werden, sie nimmt mit steigender

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 68, 257 (1909).

Temperatur zu und beträgt ungefähr 0·10 bis 0·15 mm in der Minute. Die U. G. von III in die Form II ist in jenem Temperaturgebiet etwas geringer.

Triphenylguanidin. $C \begin{matrix} \diagup NH(C_6H_5) \\ = N(C_6H_5) \\ \diagdown NH(C_6H_5) \end{matrix}$

Nach O. Lehmann (Molekularphysik I, S. 199) kristallisiert das Triphenylguanidin aus seiner Schmelze in zwei verschiedenen Kristallformen aus. Die rasch abgekühlte Schmelze erstarrte zu einer glasigen Masse, bei deren Erwärmung die Sphärolithe beider Formen entstanden. Bei weiterer Erwärmung zehrte die eine Form die andere auf. Diese Angaben von Lehmann fand ich bestätigt. Untersucht wurde von Kahlbaum bezogenes Triphenylguanidin, dessen Schmelzpunkt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol von 142 auf 144·2° stieg. Aus der Schmelze entstanden beide Kristallformen, die stabile in undurchsichtigen Sphärolithen, die instabile in etwas durchsichtigern Sphärolithen. Der Beginn des Schmelzens lag für die erstern bei 144·2°, für die instabile Form bei 138·0°.

Das spontane Kristallisationsvermögen des Triphenylguanidins.

Wird geschmolzenes Triphenylguanidin langsam abgekühlt, so treten Kerne erst unterhalb 100° auf. In dem Gebiet von 100 bis 90° entstehen nur die Sphärolithe der stabilen Form, unterhalb 90° daneben auch die Kugeln der instabilen Form. Häufig entsteht an der Grenze zwischen einem stabilen Sphärolith und der Schmelze eine Kugelschale, bestehend aus den Nadeln der instabilen Form, und da die instabile eine bedeutend grössere K. G. hat als die stabile Form, ausserdem die U. G. der instabilen Form in die stabile unter 100° recht klein ist, so könnte man dem äussern Ansehen der kristallinischen Masse nach vermuten, dass dieselbe nur aus der instabilen Form besteht. Lässt man zwischen Objektträger und Deckgläschen eine Schicht von flüssigem Triphenylguanidin spontan kristallisieren, so kann man diese Umhüllungen besonders schön zwischen gekreuzten Nicols beobachten. Erwärmt man das Präparat, so sieht man, wie die stabilen Sphärolithe in ihre instabilern Umhüllungen hineinwachsen. — Infolge dieser Gewohnheit der instabilen Form ist es schwierig, die Kerne der stabilen Form von denen der instabilen zu unterscheiden, doch scheint auch noch in dem Gebiet von 90 bis 80° die Kernzahl der stabilen Form grösser zu sein als die der instabilen. Die Gesamtzahl der Kerne, die in einem *U*-Rohr von 2 mm innerer Weite und auf 16 cm Länge sich bildeten, ist folgende:

Bei	95°:	2	bis	5	Kerne
„	90°:	2	„	4	„
„	85°:	5	„	10	„
„	80°:	15	„	20	„

In dem Intervall von 80 bis 50° ist es dann nicht mehr möglich, die Kerne zu zählen, da ihre Anzahl, sowie die K. G. der instabilen Form zu gross ist. Kühlt man die Schmelze etwas rascher ab, so erstarrt sie bei Temperaturen unterhalb 45° zu einer festen, etwas klebrigen Masse, die bei 0° noch nicht spröde ist. Erwärmt man dieselbe gleich nach ihrer Herstellung wieder, so kommt man zwischen 50 und 60° in ein Gebiet von grosser K. G. der instabilen Form und kleiner K. G. der stabilen Form und kann auf diesem Weg den grössten Teil der Masse in der instabilen Form erhalten. Bei 20° ist die Zahl der Kerne noch erheblich, wenn auch ihr Wachstum nur äusserst langsam vor sich geht. Aus der Bestimmung des Schmelzpunkts, sowie der mikroskopischen Untersuchung geht hervor, dass die bei dieser Temperatur entstehenden Kerne vorzugsweise der instabilen Form angehören. Man darf wohl annehmen, dass bei dem Triphenylguanidin das Maximum der Kernzahl der instabilen Form bei tieferer Temperatur liegt als das Maximum der Kernzahl der stabilen Form.

Über das spontane Umwandlungsvermögen der instabilen Form des Triphenylguanidins in die stabile wurde folgendes gefunden: Unterhalb von ungefähr 110° ist das instabile Triphenylguanidin beliebig lange haltbar, ohne dass eine Umwandlung eintritt. Die Kernzahl der stabilen Form in der instabilen Kristallmasse ist in diesem Temperaturgebiet ebenso wie die lineare U. G. zu klein, um sich bemerkbar zu machen. Oberhalb 110° beginnt die Bildung von Umwandlungszentren in der instabilen Form, und zwar ist ihre Anzahl schon bei 115° sehr gross, mit ansteigender Temperatur scheint sie dann noch weiter zuzunehmen.

Das spezifische Volumen der beiden Kristallformen des Triphenylguanidins und des amorphen Stoffs.

Das spezifische Gewicht der beiden Kristallformen, sowie des amorph-festen Triphenylguanidins wurde nach der Schwebemethode in wässeriger *KCl*-Lösung bestimmt, es fanden sich bei 16° die in Tabelle 5 zusammengestellten Werte.

Kühlt man geschmolzenes Triphenylguanidin in einem dünnwandigen Glasrohr rasch ab, so dass die Masse amorph-fest wird, und überlässt man dann das Röhrchen bei Zimmertemperatur sich selbst, so entglast das Triphenylguanidin allmählich, indem sich die instabile Kristall-

Tabelle 5.

Spezifisches Gewicht.		Spezifisches Volumen.	
Amorphes Triph. guan.	1·154	Amorphes Triph. guan.	0·867
	1·163		0·860
	1·158 ± 0·005		0·863 ± 0·003
Stabile Form	1·163	Stabile Form	0·860
	1·163		0·860
Instabile Form	1·156	Instabile Form	0·865
	1·144		0·874
	1·147		0·872
	1·138		0·879
	1·146 ± 0·005		0·872 ± 0·004

form bildet, und zersprengt in einigen Stunden oder Tagen das Rohr. Lässt man andererseits geschmolzenes Triphenylguanidin oberhalb 85° im *U*-Rohr instabil auskristallisieren, indem man den einen Schenkel animpft, so beobachtet man während der Kristallisation ein Sinken des Meniskus der Schmelze im andern Schenkel, das Volumen nimmt also ab. Unterhalb 85° wird die Wiederholung des Versuchs durch Kernbildung verhindert. Demnach geht zwischen 85 und 20° der Volumunterschied Δv zwischen der amorphen und der instabil kristallisierten Form durch den Wert Null.

Die linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten der beiden Formen des Triphenylguanidins, sowie die Wirkung von Phtalidzusätzen auf dieselben.

Nach zweimaligem Umkristallisieren des von Kahlbaum bezogenen Präparats aus Alkohol stieg die K. G. der instabilen Form bei 90° von 7·5 mm in der Minute auf 12·80 mm. Bei dem dritten Umkristallisieren stieg die K. G. nicht mehr. — Die instabile Form vom Schmelzpunkt 138·0° hat eine grössere K. G. als die stabile Form vom Schmelzpunkt 144·2°. Bis 90° konnten beide Kristallisationsgeschwindigkeiten gemessen werden, weil Kernbildung bis 90° die Beobachtung nicht hinderte. Die K. G. der instabilen Form zeigt das normale Verhalten, indem sie schon bei einer Unterkühlung von fast 20° ihren von der Temperatur unabhängigen maximalen Wert erreicht, vgl. Fig. 5 und Tabelle 6. Zwischen den Linien *ab* und *cd*, Fig. 5, sind für den reinen Stoff stationäre Werte nicht zu erwarten, da durch die freiwerdende Wärme die Temperatur an der Kristallisationsgrenze beständig steigen wird bis zum Schmelzpunkt der instabilen Form. Unterhalb 50° kann man in der amorphen, noch etwas elastischen Masse sehr kleine Geschwindigkeiten, die etwa den Werten des Kurvenstückes *cf* entsprechen würden, be-

obachten. Erwärmt man von Zimmertemperatur die amorphe Masse, in der sich instabile Kerne gebildet haben, langsam auf 50°, so sieht man, dass eine ausserordentliche Beschleunigung der K. G. bei etwa 50° stattfindet.

Zusätze von Phtalid verringern die maximale konstante K. G., wie man aus Fig. 5 und Tabelle 6 ersieht. Das Temperaturintervall, in dem die K. G. wächst, scheint bei kleinern Zusätzen schon bei geringerer

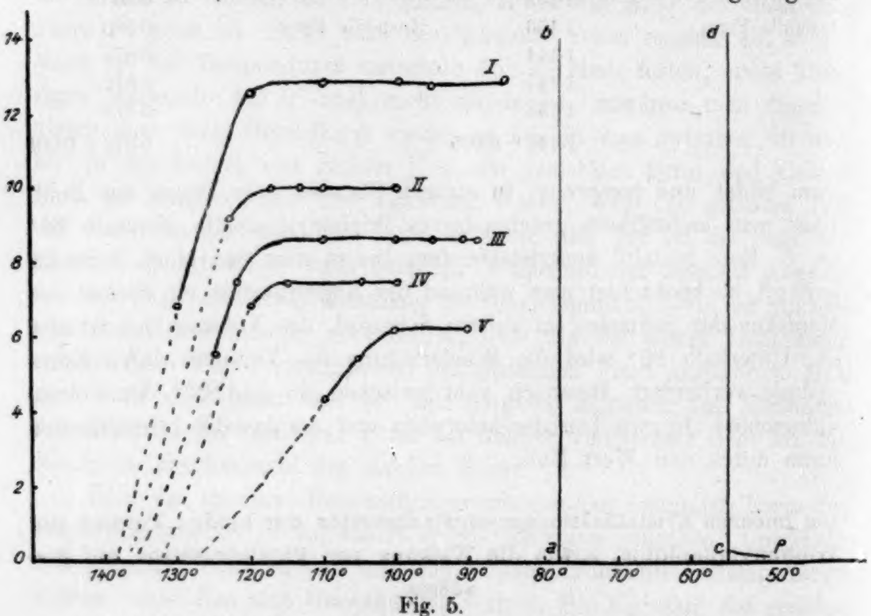


Fig. 5.

Lineare K. G. der instabilen Form des Triphenylguanidins.

I. Reines Triphenylguanidin.
II. Triphenylguanidin mit 2·5 % Phtalidzusatz.
III. „ „ 5 „ „
IV. „ „ 10 „ „
V. „ „ 17·5 „ „

Unterkühlung in das Gebiet konstanter maximaler Geschwindigkeit überzugehen als bei dem reinen Stoff, bei grössern Beimengungen beginnt dieses Gebiet der konstanten K. G. bei immer tiefern Temperaturen. Die Schmelzpunkte, die in Fig. 5 eingetragen sind, wurden interpoliert aus der Untersuchung des Zweistoffsystems Triphenylguanidin—Phtalid. Man erhielt so als die Schmelzpunkte:

Triphenylguanidin instabil rein	138·0°
„ mit 2·5 % Phtalidzusatz	136·5
„ „ 5 „ „	135·0
„ „ 10 „ „	132·0
„ „ 17·5 „ „	127·5

Die stabile Form hat, wie erwähnt, eine viel kleinere maximale K. G. als die instabile, sie beträgt 3·87 ± 0·06 mm pro Minute, vgl. Fig. 6 und Tabelle 6. Aus der Auffassung, welche G. Tammann über die Abhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung entwickelt hat, folgen für maximale K. G.-Werte, welche den Wert von 3 mm wenig überschreiten, zwei Forderungen, die an der linearen K. G. der stabilen Form des Triphenylguanidins geprüft werden können: erstens, dass das Gebiet, in dem die K. G. eines Stoffs mit 4 mm maximaler K. G. von der Temperatur unabhängig ist, sehr viel kleiner wird als dasselbe Gebiet für Stoffe mit grosser K. G., und zweitens ist zu erwarten, dass das Unterkühlungsgebiet, in dem stationäre Werte der K. G. nicht mehr beobachtet werden können, für einen Stoff mit einer maximalen K. G. von 3 bis 4 mm nicht mehr existiert, oder, mit andern Worten, dass wir vom horizontalen Ast der Linie, die uns die Abhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung gibt, direkt auf den fallenden Ast gelangen, so dass bei solchen Werten der K. G. stationäre Werte des steigenden, des horizontalen und des fallenden Astes lückenlos gemessen werden können[1]). Diesen beiden Forderungen werden die Beobachtungen der Abhängigkeit der K. G. der stabilen Form des Triphenylguanidins von der Unterkühlung durchaus gerecht. Das Intervall der von der Unterkühlung unabhängigen Werte beträgt hier 25°, während es für Stoffe mit grosser K. G. sehr viel grösser sein kann, beim Benzophenon beispielsweise 90° bei einer maximalen K. G. von 54 mm, und zweitens konnten Werte gemessen werden, die eine kontinuierliche Reihe vom horizontalen Ast bis zu kleinen Werten der K. G. darstellen. Auf dem fallenden Ast differieren allerdings einige Bestimmungen um etwas mehr, als die gewöhnlichen Messungsfehler betragen, was wahrscheinlich dadurch verursacht wird, dass die äussern Bedingungen der Wärmeleitung in diesem Gebiet, in dem sonst stationäre Werte bei andern Stoffen mit grösserer K. G. nicht zu erzielen sind, von erheblicherem Einfluss auf die K. G. sind als in andern Gebieten.

Der Einfluss von Phtalidzusätzen auf die K. G. der stabilen Form zeigt, wie nach jener Auffassung von der Abhängigkeit der K. G. von der Unterkühlung zu erwarten war, dass das Gebiet der von der Unterkühlung unabhängigen K. G. sich mit wachsender Menge des Zusatzes verkleinert, vgl. Fig. 6 und Tabelle 6. Beim reinen Triphenylguanidin betrug dieses Gebiet der K. G. 25°, bei 10% Zusatz beträgt es noch 15°, bei 17·5% schliesslich existiert ein solches Gebiet nicht mehr und ist zu einem

[1]) Hierüber ist genauer nachzulesen bei G. Tammann: „Über die Kristallisationsgeschwindigkeit III", Zeitschr. f. physik. Chemie **29**, 51 (1899).

Maximalpunkt zusammengeschrumpft, doch liegt dieser Punkt nicht, wie zu erwarten, bei 117 sondern bei 105°. — Die in Fig. 6 angegebenen Schmelzpunkte sind wieder aus dem Zweistoffdiagramm Triphenylguanidin—Phtalid entnommen und durch Interpolation bei den folgenden Temperaturen erhalten worden:

Triphenylguanidin stabil rein	144·2°
„ mit 5 % Phtalidzusatz	141·2
„ „ 10 „ „	138·2
„ „ 17·5 „ „	133·7

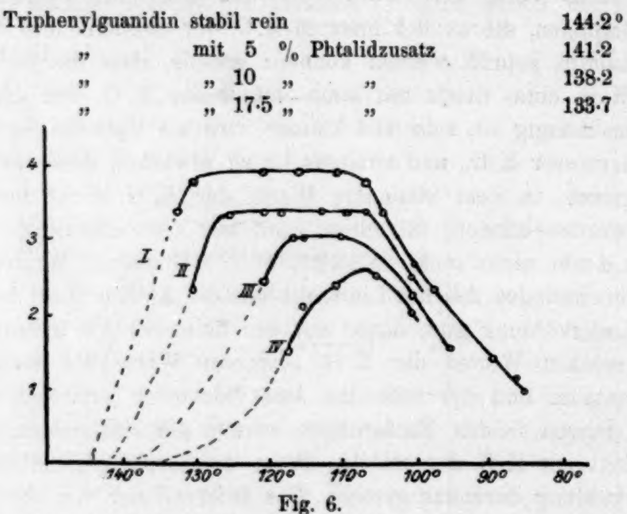


Fig. 6.

Die lineare K. G. der stabilen Form des Triphenylguanidins.

I. Reines Triphenylguanidin.

II. Triphenylguanidin mit 5 % Phtalidzusatz.

III. „ „ 10 „ „

IV. „ „ 17·5 „ „

Tabelle 6.

Die lineare K. G. und U. G. des Triphenylguanidins beim reinen Stoff und bei Zusätzen von Phtalid.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form		Umwandlungsgeschwindigkeit der instab. Form in die stabile	
		Reines Triphenylguanidin.			
132°	3·34 mm/Min.	130°	6·85 mm/Min.		
130	3·75 ± 0·12	125	8·57 ± 0·19	130°	0·83 mm/Min.
120	3·87 ± 0·06	120	12·54 ± 0·05	120	0·91 ± 0·05
115	3·87 ± 0·05	110	12·80 ± 0·13	112	0·75 ± 0·04
110	3.87 ± 0·07	100	12·80 ± 0·07		
106	3·75 ± 0·08	95	12·77 ± 0·08		
104	3·33	85	12·98 ± 0·02		
100	2·66				
97	2·35 ± 0·03				
89	1·39				
86	1·16 ± 0·04				
85	0·96				

Triphenylguanidin mit 2·5% Phtalid.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form.	
125°	3·68 ± 0·05	123°	9·37 ± 0·26
117	3·84 ± 0·06	117	10·00 ± 0·07
115	3·75	113	10·00 ± 0·04
110	3·84 ± 0·08	110	10·00 ± 0·04
106	3·33	100	10·01 ± 0·03

Triphenylguanidin mit 5% Phtalid.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
130°	2·30	125°	5·45
125	3·33 ± 0·06	122	7·50 ± 0·03
120	3·33	110	8·57 ± 0·06
118	3·33 ± 0·03	100	8·57 ± 0·04
112	3·33 ± 0·04	95	8·57 ± 0·04
109	3·33	91	8·57 ± 0·05
106	3·33		
100	2·50 ± 0·08		

Triphenylguanidin mit 10% Phtalid.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
120°	2·40	120°	6·92
116	3·00	115	7·50 ± 0·07
115	3·00 ± 0·08	105	7·50 ± 0·04
110	3·00 ± 0·05	100	7·50 ± 0·09
100	2·22 ± 0·04		
95	1·50		

Triphenylguanidin mit 17·5% Phtalid.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
117°	1·46	110°	4·28 ± 0·07
115	2·07 ± 0·04	105	5·40 ± 0·05
110	2·40 ± 0·03	100	6·12 ± 0·06
105	2·50 ± 0·06	90	6·23 ± 0·04
100	2·10		

Für die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form in die stabile konnten einige Werte gemessen werden. Die U. G. beträgt bei Temperaturen über 110° ca. 0·9 mm in der Minute, und merkwürdigerweise sind die drei bei 130, 120 und 110° gemessenen Werte sehr wenig voneinander verschieden. Bei einem so geringen Werte der U. G. wäre ein deutlich ausgesprochenes Maximum zu erwarten, wenn die Umwandlungswärme etwa den Wert von einer Kalorie hätte. Da die U. G. aber über etwa 20° denselben Betrag hat, so darf man wohl annehmen, dass die Umwandlungswärme in diesem Gebiet einen beträchtlich höhern Wert hat.

Die linearen Kristallisationsgeschwindigkeiten der beiden Formen des Phtalids und die Wirkung von Zusätzen von Triphenylguanidin.

Das Phtalid bildet zwei Kristallformen, eine stabile vom Schmelzpunkt 72·8° und eine instabile vom Schmelzpunkt 65·0°. Die geringe Kernzahl beider Formen erlaubt Messung der K. G. bis zu 20°, vgl. Fig. 8 und Fig. 9, sowie Tabelle 7. Bei beiden Formen zeigt die K. G. in dem Intervall vom Schmelzpunkt bis zu dieser Temperatur ein abnormes Verhalten, indem sie auch bei Unterkühlungen von mehr als 20° noch wächst, und zwar beträgt dieses Wachstum bei der stabilen Form von 20° Unterkühlung bis 30° Unterkühlung 3 mm pro Minute, bei der instabilen Form beträgt die Zunahme der K. G. von 20 bis 40° Unterkühlung 34 mm pro Minute. Nach den von G. Tammann entwickelten Anschauungen[1]) wird diese Abnormität dadurch verursacht, dass die Molekularzusammensetzung der unterkühlten Flüssigkeit eine wesentlich andere ist als die beim Schmelzpunkt, und dass bei der plötzlichen Temperatursteigerung an der Kristallisationsgrenze das neue Gleichgewicht sich nicht mit genügender Geschwindigkeit herstellt. Eine wesentliche Forderung dieser Anschauung ist es, dass, wenn die eine Form ein abnormes Verhalten zeigt, es die andere auch tun muss, und zwar muss, je grösser die K. G. ist, umso deutlicher das abnorme Verhalten hervortreten. Diesen Forderungen entsprechen die. Beobachtungen. Der abnorme Zuwachs der K. G. ist bei der schnell kristallisierenden

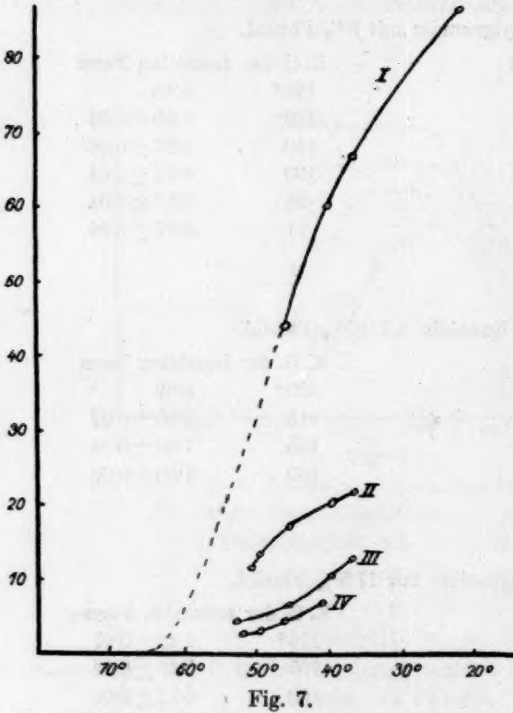


Fig. 7.

Die lineare K. G. der instabilen Form des Phtalids.

I. Reines Phtalid.

II. Phtalid mit 1·25 % Triphenylguanidinzusatz.

III. „ „ 2·5 „ „

IV. „ „ 5 „ „

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 81, 171 (1913).

instabilen Form grösser als bei der langsamer kristallisierenden stabilen Form.

Die K. G. der instabilen Form des Phtalids wird durch Zusätze von Triphenylguanidin viel stärker beeinflusst als die der stabilen Form, vgl. Fig. 7 und 8 und Tabelle 7. 5% Beimengungen setzen beispielsweise den Wert der K. G. bei 25° Unterkühlung bei der stabilen Form um 25% herab, während die K. G. der instabilen Form durch dieselbe Beimengung bei 25° Unterkühlung um 88% verringert wird. Besonderes Interesse verdient wohl der Umstand, dass für die K. G. der stabilen Form durch Zusatz von 5% Triphenylguanidin ein deutliches Maximum auf der Kurve stationärer Werte der K. G. erhalten werden konnte (Fig. 8), und zwar bei einer maximalen K. G. von 13 mm. Bei normaler Temperaturabhängigkeit der K. G. kommt ein Maximum nur vor, wenn die K. G. unter 3 mm in der Minute gesunken ist. Dieser Unterschied ist darauf zurückzuführen, dass bei normaler Abhängigkeit der K. G., falls also der konstante maximale Wert der K. G. grösser als 3 mm in der Minute ist, die Konzentration und Temperatur an der Kristallisationsgrenze bestimmte Werte hat, die nur von der Menge des Zusatzes abhängen, dass aber bei abnormer Temperaturabhängigkeit der K. G. die Konzentrations- und Temperaturwerte nicht nur von der Menge des Zusatzes, sondern auch von der Geschwindigkeit der K. G. selbst abhängen.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form des Phtalids in die stabile konnte in dem Intervall von 60 bis 35° gemessen werden und zeigt innerhalb dieses Gebiets einen konstanten Wert von 16.59 ± 0.08 mm in der Minute.

Tabelle 7.

Die lineare K. G. des Phtalids beim reinen Stoff und bei Zusätzen von Triphenylguanidin.

Reines Phtalid.

K. G. der stabilen Form.		K. G. der instabilen Form	
59°	14.28 ± 0.18	46°	44.35 ± 0.08
55	16.34 ± 0.23	40	60.00 ± 0.18
50	17.49 ± 0.32	37	66.65 ± 0.21
44	19.50 ± 0.30	22	85.71 ± 0.14
42	20.00 ± 0.17		

Phtalid mit 1.25% Triphenylguanidin.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
53°	15.60 ± 0.17	51°	11.10
48°	16.21 ± 0.12	50	13.12 ± 0.23
		46	16.80 ± 0.16
		40	20.00 ± 0.12
		37	21.43

Phtalid mit 2·5 % Triphenylguanidin.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
53°	15·00 ± 0·12	53°	4·07 ± 0·26
43	16·60 ± 0·17	46	6·66 ± 0·21
		40	10·07
		37	12·12 ± 0·13

Phtalid mit 5 % Triphenylguanidin.

K. G. der stabilen Form		K. G. der instabilen Form	
55°	11·40 ± 0·21	52°	2·20 ± 0·05
49	13·04 ± 0·10	50	2·53 ± 0·04
47	13·10 ± 0·18	47	4·54 ± 0·07
40	10·25	42	6·65 ± 0·14
37	6·36 ± 0·12		

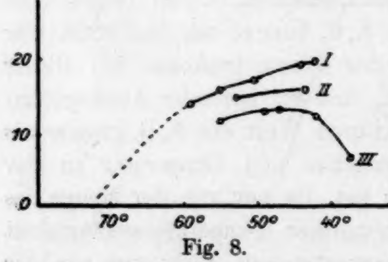


Fig. 8.
Die lineare K. G. der stabilen Form des Phtalids.
I. Reines Phtalid.
II. Phtalid mit 2·5 % Triphenylguanidinzusatz.
III. Phtalid mit 5 % Triphenylguanidinzusatz.

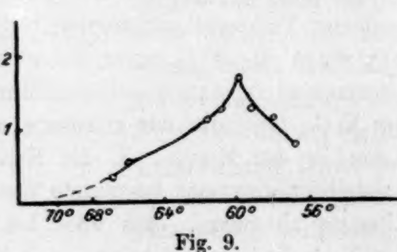


Fig. 9.
Die lineare K. G. der stabilen Form des Tristearins.

Tristearin.

Die Polymorphie des Tristearins wurde entdeckt von W. Heintz[1]. Er fand, dass das Tristearin, rasch abgekühlt, in einer instabilen Form auskristallisiert, deren Schmelzpunkt er bei 55° bestimmte. Wurde dagegen die Schmelze längere Zeit auf einer Temperatur zwischen 55 und 70° gehalten, so bildete sich eine stabilere Form mit dem Schmelzpunkt 71·6°. Unabhängig von Heintz stellte dann auch P. Duffy[2] die Existenz von zwei verschiedenen kristallinischen Formen beim Tristearin fest, von denen die tiefer schmelzende, also instabilere Form das grössere Volumen besitzt. Ausführliche Messungen über die Volumänderungen des Tristearins beim Schmelzen, Kristallisieren, sowie bei der Umwandlung der instabilen Form in die stabile verdanken wir schliesslich

[1]) Ber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin 1849, 222; Journ. f. prakt. Chemie 48, 883 (1854); Pogg. Ann. 93, 431 (1855).

[2]) The quat. Journ. chem. Soc. of London V, 197 (1854).

H. Kopp[1]). Die von Duffy und Kopp untersuchten Präparate enthielten übrigens noch beträchtliche Beimengungen, der Schmelzpunkt der stabilen Form lag bei Duffys Tristearin bei 63°, bei Kopps Tristearin bei 60°. — Die folgenden Versuche sind mit Tristearin angestellt worden, das von Kahlbaum bezogen wurde und den Schmelzpunkt 70·8° zeigte.

Das spontane Kristallisationsvermögen des Tristearins.

Geschmolzenes Tristearin lässt sich leicht auf ca. 55° unterkühlen. Erst nach Verlauf von einigen Minuten treten in dem Temperaturgebiet zwischen 70·8 und 55° Kerne auf, und zwar nur die Sphärolithe der stabilen Form, da der Schmelzpunkt der instabilen Form bei 54·6° liegt. Dabei zeigt sich die Anzahl der entstandenen Kerne abhängig von dem Grad und der Zeitdauer der Unterkühlung, vgl. Tabelle 8. Je höher die Temperatur des geschmolzenen und unterkühlten Tristearins innerhalb des Gebiets von 70·8 bis 55° ist, desto

Tabelle 8.

0·6 g Tristearin. Anzahl der bei verschiedenen Temperaturen entstehenden stabilen Kerne in Abhängigkeit von der Zeitdauer der Unterkühlung.

Temperatur							
66°	Dauer der Unterkühlung in Minuten:	31′	35′	40′			
	Kernzahl:	3	16	22			
62°	Verflossene Minuten:	24·5′	25·5′	26·5′	27·5′	28·5′	29·5′
	Kernzahl:	1	6	12	16	25	30—40
60°	Verflossene Minuten:	17·5′	18·5′	19·5′	20′	21′	
	Kernzahl:	2	6	16	23	50	
59°	Verflossene Minuten:	15′	17′	18′	19·5′	20	
	Kernzahl:	1	12	25	70	100	
56°	Verflossene Minuten:	5′	7·5′				
	Kernzahl:	40	70				

länger dauert es, bis die ersten Kerne auftreten, bei 66° erscheinen erst nach ca. 30 Minuten Kerne, dagegen bei 56° schon nach 5 Minuten. Die Zahl der Kerne, die dann plötzlich nach Ablauf der kernlosen Zeit auftreten, ist bei tieferer Temperatur grösser als bei höherer, bei 66° sind es im vorliegenden Fall nur 3 Kerne, und in den nächsten 4 Minuten treten nur 13 neue Kerne hinzu, während bei 56° 40 Kerne sofort nach Ablauf jener ersten 5 Minuten auftreten und in weitern 2·5 Minuten 30 neue Kerne hinzukommen. Unterhalb 54·6° lässt sich die Kernzahl der stabilen Form nicht mehr verfolgen, da in diesem Temperaturbereich Kristalle der instabilen Form sich zu schnell

[1]) Pogg. Ann. 93, 129 (1855).

und zu zahlreich bilden, als dass stabile Kerne Zeit zu ihrer Entstehung hätten. Die Kernzahl der instabilen Form ist im ganzen untersuchten Gebiet von + 54 bis — 10° ausserordentlich gross, es tritt bei Temperaturen dieses Intervalles sofort ein bläulicher Schleier in dem flüssigen Tristearin auf, hervorgerufen durch Interferenz des Lichts infolge der Anwesenheit von sehr vielen sehr kleinen Kernen, die in der Flüssigkeit suspendiert sind. Die Kerne sind Sphärolithe, wie man unter dem Mikroskop bei starker Vergrösserung erkennt, bei gekreuzten Nicols ist das Kreuz deutlich wahrnehmbar. Im äussern Aussehen ist eine instabil auskristallisierte Masse Tristearin von einer stabil auskristallisierten nicht zu unterscheiden.

Das Tristearin kann man also ganz nach Belieben entweder in der stabilen oder in der instabilen Form auskristallisieren lassen. In der stabilen erhält man es mit Sicherheit, wenn man die geschmolzene Substanz auf eine Temperatur zwischen den Schmelzpunkten der beiden Formen bringt, in der instabilen Form erhält man das Tristearin, wenn man die Schmelze rasch unter den Schmelzpunkt der instabilen Form abkühlt. Hier ist die Zahl der instabilen Kerne sehr gross, während die der stabilen zuerst Null ist und dann erst, nachdem schon die Kristallisation in der instabilen Form beendet ist, merkliche Werte erhalten könnte.

Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit des Tristearins und die lineare Umwandlungsgeschwindigkeit der instabilen Form in die stabile.

Bei der instabilen Form des Tristearins ist eine Messung der K. G. wegen der grossen Kernzahl nicht möglich. Dagegen kann man bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts der instabilen Form die lineare K. G. der stabilen Form messen. Ihre Werte in dem Gebiete von 70 bis 55° sind in Tabelle 9 wiedergegeben und in Fig. 9 graphisch dargestellt.

Tabelle 9.

67°	66°	62°	61°	60°
0·35 ± 0·02	0·52 ± 0·01	1·10 ± 0·03	1·25 ± 0·01	1·71 ± 0·04
	59°	58°	57°	
	1·26 ± 0·02	1·13 ± 0·02	0·76 ± 0·04	

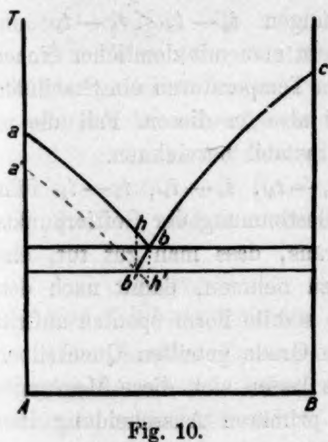
Wie immer, wenn die K. G. den Wert von 3 mm pro Minute nicht erreicht, tritt auch hier ein scharf ausgeprägtes Maximum auf.

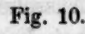
Die lineare U. G. der instabilen Form in die stabile kann mit dem Auge nicht verfolgt werden, da die beiden Formen dem Aussehen nach nicht verschieden sind. Jedenfalls ist die lineare U. G. sehr klein während die Zahl der stabilen Kerne, die sich in der instabilen Form

bilden, mit zunehmender Temperatur wächst und bei 50° sehr gross ist. Man kann dies feststellen, indem man die instabile Masse zuerst etwa 15 Minuten lang der betreffenden Temperatur aussetzt und dann schnell bei 56° aufschmilzt, so dass die Kerne der stabilen Form, die sich vorher gebildet hatten, in der Schmelze zurückbleiben.

Über das Verhalten total instabiler Formen in binären Gemischen.

Wenn ein Stoff ausser einer stabilen Kristallform noch eine instabile bildet, so ist bekanntlich die Frage von grossem Interesse, ob diese zweite Form partiell oder total instabil ist, d. h. ob es im Zustandsdiagramm des Stoffs in der *Tp*-Ebene eine Kurve gibt, längs der die beiden Kristallformen im Gleichgewicht sind, oder ob eine solche Kurve fehlt. Beschränkt man sich auf Untersuchungen bei konstantem Druck, so handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob ein „Umwandlungspunkt" für den betreffenden Stoff existiert. In der Regel bestimmt man zur Beantwortung dieser Frage eine Eigenschaft des Stoffs




Fig. 10.

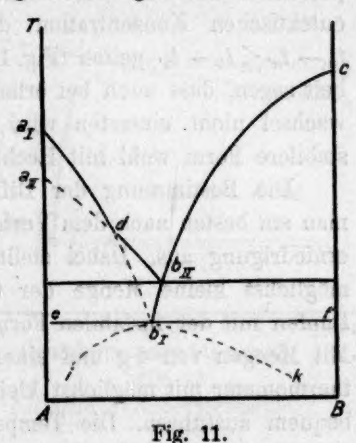


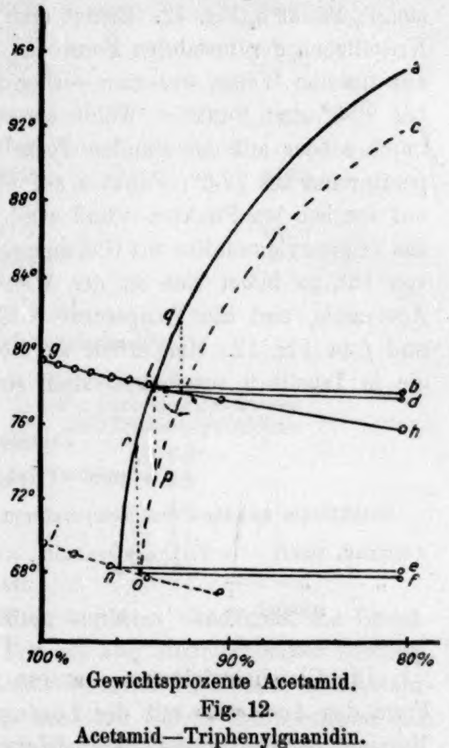
Fig. 11.

in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Tritt auf dieser Isobare eine Diskontinuität auf, so liegt bei der betreffenden Temperatur ein Umwandlungspunkt. Man kann aber auch zu dem genannten Zweck das Verhalten der betreffenden Formen in Zweistoffsystemen heranziehen. In Fig. 10 ist das Verhalten zweier Stoffe *A* und *B* zueinander für den Fall dargestellt, dass der Stoff *A* in zwei Formen *A* und *A'* auftreten kann, und in Fig. 11 ist das Verhalten der beiden Stoffe zueinander für den Fall dargestellt, dass der Stoff *A* in den zwei Formen I und II auskristallisiert. In Fig. 10 bezeichnet *ab* die Löslichkeitskurve

der stabilen Form A und $a'b'$ die Löslichkeitskurve der instabilen Form A'. Die Gleichgewichtstemperatur t_a ist also im ganzen hier in Betracht kommenden Temperaturintervall grösser als die Gleichgewichtstemperatur $t_{a'}$, oder: gilt für die beiden Gleichgewichtstemperaturen die Beziehung $t_a > t_{a'}$, sowohl für den reinen Stoff als auch für die eutektische Mischung, so ist damit gezeigt, dass in dem Temperaturintervall t_a bis $t_{b'}$ die Form A' instabiler ist als die Form A. Wenn sich aber, wie in Fig. 11, diese Beziehung umkehrt, so tritt eine Änderung des Stabilitätsverhältnisses bei der Temperatur t_a ein. Die beiden Formen des Stoffs A, I und II, sind dann partiell stabil. Hierauf gründend, kann man für Temperaturintervalle von etwa 80° die Frage, ob ein Umwandlungspunkt vorliegt oder nicht, praktisch entscheiden, ohne eine Eigenschaftsisobare des Stoffs zu bestimmen, und ohne davon abhängig zu sein, ob beim Überschreiten des Umwandlungspunkts die eine Form sich auch wirklich ohne Verzögerungserscheinungen in die andere Form umwandelt. Wenn ferner für den Unterschied der Gleichgewichtstemperaturen bei der Konzentration des reinen Stoffs A und bei der eutektischen Konzentration die Beziehungen $t_a - t_{a'} \leqq t_h - t_{b'}$ und $t_a - t_{a'} \leqq t_b - t_{h'}$ gelten (Fig. 10), dann kann man mit ziemlicher Sicherheit sagen, dass auch bei erheblich tiefern Temperaturen ein Stabilitätswechsel nicht eintreten wird, man darf also in diesem Fall die instabilere Form wohl mit Recht als total instabil bezeichnen.

Die Bestimmung der Differenzen $t_a - t_{a'}$, $t_h - t_{b'}$, $t_b - t_{h'}$ führt man am besten nach dem Verfahren zur Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung aus. Dabei stellte sich heraus, dass man gut tut, eine möglichst kleine Menge der Gemische zu nehmen, damit nach dem Impfen mit der instabilen Form nicht die stabile Form spontan auftritt. Mit Mengen von 4 g und einem in ganze Grade geteilten Quecksilberthermometer mit möglichst kleinem Gefäss lassen sich diese Messungen bequem ausführen. Die Temperatur der primären Ausscheidung lässt sich am besten in der Weise bestimmen, dass man bei durchfallendem Licht beobachtet, bei welcher Temperatur Impfkriställchen sich nicht mehr in dem geschmolzenen Gemisch auflösen, sondern weiterwachsen. Durch wiederholtes Aufschmelzen und Wiedererstarrenlassen der Lösung kann man jene Temperatur leicht auf einige Zehntelgrad bestimmen. Es kommt weiter darauf an, die Bestimmungen der eutektischen Temperaturen ganz in der Nähe der eutektischen Konzentrationen auszuführen. Nimmt man nämlich für die von mir untersuchten Gemische Abkühlungskurven auf, so zeigt sich, dass die Temperatur des Eutektikums für die Gemische verschiedener Zusammensetzung nicht konstant

bei derselben Temperatur, bei der Temperatur der Horizontale *ef* in Fig. 11 liegt, sondern dass sie sich auf den Kurven *bi* und *bk* verschiebt. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, dass die beiden untersuchten Stoffe *A* und *B* noch Beimengungen, wenn auch in geringem Masse, enthalten, welche die eutektische Temperatur erniedrigen, und zwar um so mehr, in je grösserer Menge sie vorhanden sind. Diese Beimengungen werden aber, je reicher die Mischung an *A*, bzw. *B* wird, in dem eutektischen Rest sich anreichern und deshalb die Temperatur des Eutektikums um so mehr erniedrigen, je mehr die Zusammensetzung der ursprünglichen Lösung von der eutektischen Zusammensetzung abweicht. Infolgedessen muss man bei der Bestimmung eutektischer Temperaturen mit Mischungen arbeiten, die möglichst in der Nähe der eutektischen Mischung selbst liegen, wenn man nicht die zeitraubende und nicht immer in befriedigender Weise auszuführende Reinigung der Stoffe *A* und *B* vornehmen will.



Gewichtsprozente Acetamid.
Fig. 12.
Acetamid—Triphenylguanidin.

Acetamid und Triphenylguanidin.

Die beiden Formen des Triphenylguanidins haben die Schmelzpunkte 144·2 und 138·0°, die beiden Formen des Acetamids haben die Schmelzpunkte 79·2 und 69·1°. Für das System Acetamid—Triphenylguanidin sind also vier eutektische Punkte zu erwarten, in denen die Formen:

1. Acetamid, stabil — Triphenylguanidin, stabil
2. „ instabil — „ „
3. „ stabil — „ instabil
4. „ instabil — „ „

mit der Schmelze und dem Dampf im Gleichgewicht sind. Bringt man in die Mischung, welche 80% Acetamid enthält, bei 96° Kriställchen der stabilen Form des Triphenylguanidins, so findet man bei 95·2° die

Temperatur, bei welcher die Kriställchen weder sich auflösen, noch weiter wachsen: Punkt *a*, Fig. 12. Kühlt man darauf die Masse ab bis 76° und belässt sie unter Rühren etwa 10 Minuten lang bei dieser Temperatur, so dass die Lösung schliesslich mit stabilem Triphenylguanidin gerade gesättigt ist, so kristallisiert beim Impfen derselben mit der stabilen Form des Acetamids das Acetamid augenblicklich und mit grosser Geschwindigkeit aus, während die Temperatur bis auf 77·8° steigt; Punkt *b*, Fig. 12. Bringt man aber in dieselbe Lösung bei 93° Kriställchen der instabilen Form des Triphenylguanidins, so erhält man auf dieselbe Weise, wie man vorher den Punkt *a* festgestellt hatte, jetzt bei 92·0° den Punkt *c*. Kühlt man darauf langsam ab bis 77° und impft wieder mit der stabilen Form des Acetamids, so steigt die Temperatur nur bis 77·6°; Punkt *d* auf Fig. 12. Bringt man ferner das Glas mit der bei den Punkten *a* und *c* mit der stabilen, bzw. instabilen Form des Triphenylguanidins ins Gleichgewicht gekommenen Masse in Wasser von 15°, so bildet sich an der Wand sogleich die instabile Form des Acetamids, und die Temperatur steigt auf 68·0, bzw. 67·8°; Punkt *e* und *f* in Fig. 12. Man erhält so die vier eutektischen Temperaturen, die in Tabelle 9 zusammengestellt sind.

Tabelle 9.

Acetamid—Triphenylguanidin.

Eutektikum zwischen den Temperaturen		Temperatur	Konzentration (des Acetamids)
Acetamid, stabil	— Triphenylguanidin, stabil	77·8°	93·5 %
„ „	— „ instabil	77·6	92·1
„ instabil	— „ stabil	68·0	95·75
„ „	— „ instabil	67·8	94·9

Die Gleichgewichtstemperaturen für die stabile, bzw. die instabile Form des Acetamids mit der Lösung wurde nach dem Verfahren der Messung der Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, die betreffenden Resultate finden sich in der Tabelle 10 und sind in Fig. 12 graphisch dargestellt, die Punkte liegen auf den Linien *gh* und *ik*. Die Schnittpunkte dieser Linien mit den vier eutektischen Horizontalen geben uns die eutektischen Konzentrationen an (vgl. Tabelle 9).

Auf den beiden Schmelzkurven des Triphenylguanidins sind nun je vier Punkte bestimmt, nämlich ausser den beiden Schmelzpunkten des reinen Stoffs noch die Punkte *a* und *c*, *l* und *m*, *n* und *o* der Fig. 12. Von Interesse sind jetzt die Schmelzpunktsdifferenzen der beiden Formen bei verschiedenen Konzentrationen. Um diese Differenzen auch bei den eutektischen Konzentrationen zu vergleichen, ziehen wir

die Senkrechten *lp*, *mq*, *or* und erhalten so die Differenzen, die in Tabelle 11 zusammengestellt sind.

Tabelle 10.

Acetamid—Triphenylguanidin.

Gewichtsprozente Acetamid	Primäre Ausscheidung von Acetamid stabil	instabil
100 %	79·2°	69·1°
99	78·92	
98	78·71	68·76
97	78·5	
96	78·3	68·03
95	78·03	
94	77·94	67·55
93	77·74	
90	77·3	66·96
80	75·6	

Tabelle 11.

Acetamid—Triphenylguanidin.

Konzentration des Acetamids	Differenz der Gleichgewichtskurven des Triphenylguanidins
0 %	6·2°
80 „	3·2
92·1 „ (*m*—*q*)	2·6
93·5 „ (*l*—*p*)	3·1
94·9 „ (*o*—*r*)	4·6

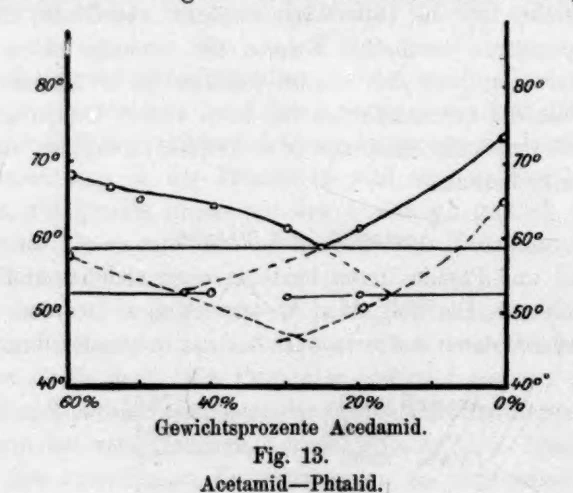
Man ersieht, dass die Differenzen zunächst abnehmen, die Gleichgewichtstemperaturen der beiden Formen also einander näher kommen, dass die Differenzen dann aber wieder wachsen. Es ist also nicht wahrscheinlich, dass die Schmelzkurven bei noch tiefern Temperaturen sich schneiden werden, oder dass also das Triphenylguanidin einen Umwandlungspunkt besitzt.

Acetamid und Phtalid.

Acetamid und Phtalid treten beide in einer stabilen und einer instabilen Form auf. Die folgenden Untersuchungen wurden mit Präparaten angestellt, deren Schmelzpunkt bei den folgenden Temperaturen lagen:

Acetamil	stabil	78·6°
„	instabil	68·4
Phtalid	stabil	72·8
„	instabil	65·0

Es wurden für einige Konzentrationen Abkühlungskurven aufgenommen, wobei zuerst mit stabilem Acetamid und darauf mit stabilem Phtalid geimpft wurde, oder zuerst mit stabilem Phtalid und dann mit stabilem Acetamid. In dieser Weise kann man die Temperaturen des Beginns der Kristallisation und die Temperatur des Eutektikums der beiden stabilen Formen leicht bestimmen. Der eutektische Punkt von stabilem Phtalid und instabilem Acetamid wurde auf dem folgenden Wege aufgefunden: Aus der unterkühlten Schmelze von 40 % Phtalid und 60 % Acetamid bildete sich spontan zunächst instabiles Acetamid, und zwar bei 51·4°. Während dieser Kristallisationsvorgang stattfand, entstanden auch Kristalle von stabilem Phtalid, worauf die Temperatur auf 52·5° stieg und längere Zeit konstant blieb. Diese Temperatur kann jedenfalls nicht höher sein als die Temperatur des Eutektikums Acetamid instabil—Phtalid stabil, da sonst das zuerst ausgeschiedene instabile Acetamid wieder hätte in Lösung gehen müssen, was nicht beobachtet wurde. Die eutektische Temperatur des stabilen Acetamids und des instabilen Phtalids konnte leichter bestimmt werden, da sich nach Ausscheiden des stabilen Acetamids und weiterer Abkühlung der Schmelze in der Regel spontan die instabile Phtalidform bildet, worauf die Temperatur bei weiterer Wärmeentziehung konstant bleibt. Der eutektische Punkt der beiden instabilen Formen konnte nicht bestimmt werden, da diese Formen nicht spontan nebeneinander auftraten, und das instabile Phtalid nicht haltbar genug ist, um als Impfgut Verwendung zu finden. In der folgenden Tabelle 12 sind die direkt gemessenen Temperaturen der primären Ausscheidungen und der eutektischen Punkte, sowie das



Gewichtsprozente Acedamid.

Fig. 13.

Acetamid—Phtalid.

Tabelle 12.

Acetamid und Phtalid.

Gewichtsprozente Acetamid	Primäre Ausscheidung				Eutektikum			
	Acetamid		Phtalid		Acetamid stabil		Acetamid instabil	
	stabil	instabil	stabil	instabil	Phtalid stabil	Phtalid instabil	Phtalid stabil	Phtalid instabil
0 %			72·8°	65·0°				47·0° extrapoliert
20 „			60·8	50·0	57·8°	52·6°		
25 „			58·4		58·4			
30 „	60·8°				57·5	52·0		
40 „	64·0	51·4°			57·8	52·6	52·5°	
50 „	65·2				55·0			
60 „	67·8				53·2	48·3		

durch Extrapolation bestimmte Eutektikum der beiden instabilen Formen zusammengestellt, Fig. 13 gibt die entsprechende graphische Darstellung.

Die eutektischen Konzentrationen sind folgende:

Acetamid stabil — Phtalid stabil	25 %	Acetamid
„ stabil — „ instabil	15·5 „	„
„ instabil — „ stabil	44·5 „	„
„ instabil — „ instabil	28·5 „	„

Triphenylguanidin und Triphenylmethan.

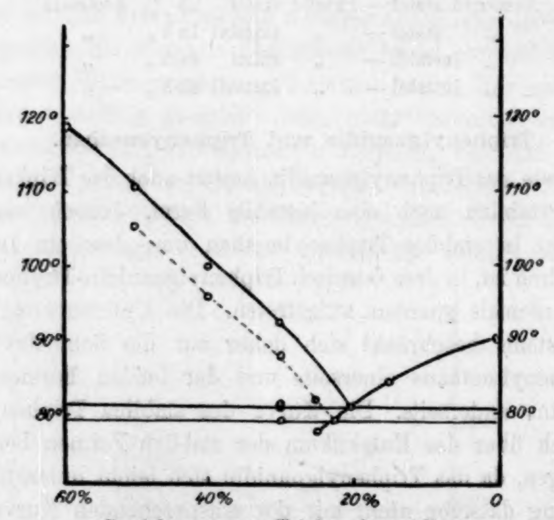
Ebenso wie das Triphenylguanidin besitzt auch das Triphenylmethan ausser einer stabilen noch eine instabile Form. Jedoch wandelt sich diese so leicht in stabiles Triphenylmethan um, dass ein Impfen mit ihr nicht möglich ist, in dem Gemisch Triphenylguanidin-Triphenylmethan ist sie auch niemals spontan aufgetreten. Die Untersuchung des vorliegenden Systems beschränkt sich daher auf die Schmelzkurven des stabilen Triphenylmethans einerseits und der beiden Formen des Triphenylguanidins anderseits. Die Kurve des stabilen Triphenylmethans lässt sich noch über das Eutektikum der stabilen Formen beider Stoffe hinaus verfolgen, da das Triphenylguanidin sich leicht unterkühlen lässt. Dagegen gelang dasselbe nicht mit der entsprechenden Kurve des stabilen Triphenylguanidins, bei dem Triphenylmethan kommt man — wenigstens in der Nähe der eutektischen Konzentrationen — schon bei geringen Unterkühlungen in das Gebiet der Kernbildung. Die Löslichkeitskurve der instabilen Form des Triphenylguanidins konnte von 50 bis 22·5 % verfolgt werden, sie verläuft parallel zur Kurve der stabilen Form und liefert mit der Kurve des stabilen Triphenylmethans ein zweites Eutektikum im vorliegenden System. — Beide eutektischen

Punkte wurden hier durch Untersuchung der betreffenden eutektischen Konzentrationen selbst bestimmt. Die im einzelnen erhaltenen Werte zeigen Tabelle 13 und Fig. 14.

Tabelle 13.

Triphenylguanidin und Triphenylmethan.

Gewichtsprozente Triphenylguanidin	Primäre Ausscheidung			Eutektikum	
	Triphenylguanidin		Triphenylmethan	Triphenylmethan stabil	
	stabil	instabil	stabil	Triphenylguan. stabil	Triphenylguan. instabil
0 %			90·0°		
15 „			84·2		
20 „	80·8°		80·8	80·8°	
22·5 „		78·8°	78·8		78·8°
25 „	84·2	81·5	77·5	81·0	
30 „	92·0	87·5		81·2	78·8
40 „	99·6	95·4		78·8	78·0
50 „	110·2	105·0		77·5	75·4
60 „	118·0			71·0	



Gewichtsprozente Triphenylguanidin.

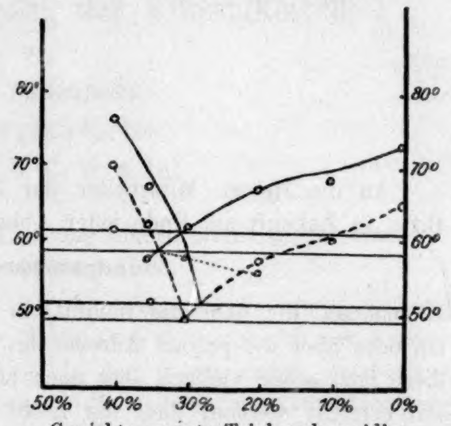
Fig. 14.

Triphenylguanidin—Triphenylmethan.

Triphenylguanidin und Phtalid.

Nach den im vorhergehenden erwähnten Methoden konnten in dem System Triphenylguanidin—Phtalid alle vier eutektischen Punkte bestimmt werden. Die instabile Form des Phtalids entsteht auch in diesen Ge-

mischen Triphenylguanidin—Phtalid so leicht spontan, dass die Untersuchung der Schmelzkurve des instabilen Phtalids keine Schwierigkeiten bietet. — Da das Eutektikum: instabiles Triphenylguanidin und instabiles Phtalid bei 49·4° liegt und um 2·2° tiefer als das Eutektikum der stabilen Form des Triphenylguanidins mit dem instabilen Phtalid, so folgt aus dem vorliegenden System, dass das Triphenylguanidin in dem ganzen Intervall von seinem Schmelzpunkt 144·2 bis 49·4° keinen Umwandlungspunkt besitzt.



Gewichtsprozente Triphenylguanidin.
Fig. 15.
Triphenylguanidin—Phtalid.

Die erhaltenen Werte finden sich in Tabelle 14 und Fig. 15. Die eutektischen Konzentrationen sind die folgenden:

Triphenylguanidin stabil — Phtalid stabil	31 %	Triphenylguanidin
„ „ — „ instabil	27·5 „	„
„ instabil — „ stabil	33·5 „	„
„ „ — „ instabil	30 „	„

Tabelle 14.
Triphenylguanidin und Phtalid.

Gewichtsprozente Triphenylguanidin	Primäre Ausscheidung				Eutektikum			
	Triphenylguanidin		Phtalid		Triph.guan. stab.		Triph.guan instab.	
	stabil	instabil	stabil	instabil	Phtalid stabil	Phtalid instabil	Phtalid stabil	Phtalid instabil
0 %			72·8°	65 °				
10 „			68·2	60				
20 „			67·0	57·2			56 °	
30 „			61·8	49·4	60·2°		57·8	49·4°
35 „	67·2°	62 °	57·4		60·4	51·6°		
40 „	76·2	69·4			61·2			
100 „	142·4	138						

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. G. Tammann für seine wertvolle Unterstützung und nachdrückliche Förderung dieser Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.
März 1913.

An die Herren Mitarbeiter der Zeitschrift ergeht hierdurch die Bitte, in Zukunft am Ende jeder Abhandlung eine

Adressenangabe

zu machen, die über das Institut, in welchem die Arbeit entstanden ist, oder über die private Adresse des Verfassers Auskunft gibt. Durch diese jetzt schon vielfach aber noch nicht allgemein übliche Mitteilung soll erreicht werden, dass die Leser sich mit den Autoren der Abhandlungen, die für sie von Interesse sind, direkt in Verbindung setzen können, und dass dieser Verkehr durch Wiedergabe der Adressennotiz in den referierenden Zeitschriften und Literaturübersichten auch dann ermöglicht wird, wenn der Leser nur durch diese vom Erscheinen der Abhandlung erfährt.

Die Redaktion.

Untersuchungen über die innere Reibung der Flüssigkeiten. I[1]).

Von

A. J. Batschinski.

(Mit 11 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 13.)

§ 1. Unterschied in der Natur der innern Reibung der Gase und der Flüssigkeiten.

Bei den Gasen vergrössert sich, wie bekannt, die innere Reibung mit dem Steigen der Temperatur. Theoretisch lässt sich das gut dadurch erklären, dass die innere Reibung in den Gasen durch molekularen Austausch zwischen zwei Schichten, die sich in relativer Bewegung befinden, verursacht wird. Stellen wir uns zwei einander nahe und parallele Reihen Menschen vor; bezeichnen wir die eine Reihe mit A, die andere mit B. Es mögen sich beide Reihen nach ihrer eigenen Richtung, aber nach entgegengesetzten Seiten bewegen. Wenn dabei die Glieder der Reihe A von ihren Plätzen beständig in die Reihe B hinüberlaufen werden, und umgekehrt die Glieder der Reihe B in die Reihe A, so wird sich solch ein Umstand natürlich als ein die Bewegung beider Reihen störendes Hindernis herausstellen. Dieses ist ein Modell der innern Reibung in den Gasen; die Menschen stellen hier die Moleküle eines Gases dar.

Anders muss man sich die innere Reibung in den Flüssigkeiten vorstellen. Der Unterschied in der Natur der Flüssigkeiten und in derjenigen der Gase lässt sich überhaupt folgendermassen zusammenfassen: bei den Gasen sind die Eigenschaften, welche von der gegenseitigen Anziehung der Moleküle abhängen, schwach ausgeprägt, während bei den Flüssigkeiten umgekehrt diese Eigenschaften vorherrschen. Wenn wir uns wieder, mit Verlaub, zwei parallele Schichten einer Flüssigkeit als zwei Reihen Menschen vorstellen, wobei die Menschen an Stelle der Moleküle treten, so müssen wir jetzt diese Menschen zwingen, ihre nächsten Nachbarn zu greifen und während einiger Zeit festzuhalten.

[1]) Eine vorläufige Notiz wurde in der Phys. Zeitschr. 13, 1157 (1912) veröffentlicht. Die ganze Abhandlung ist in russischer Sprache in den „Ann. de la Soc. d'encouragement des sciences expérimentales et des leurs applications du nom de Christophe Lédenzoff", Suppl. 3 (1913) erschienen.

Es werden unter anderem Fälle vorkommen, wenn ein Glied der Reihe A es mit einem Gliede der Reihe B aufnimmt, und es ist ganz offenbar, dass diese Fälle der relativen Bewegung beider Reihen hinderlich sein werden. Hierin bestehen unserer Meinung nach die Hauptzüge des die innere Reibung der Flüssigkeiten darstellenden molekularen Bildes[1]).

§ 2. Innere Reibung der Flüssigkeiten als Funktion der Temperatur.

Der verschiedene Einfluss der Temperatur auf die innere Reibung der Gase und der Flüssigkeiten dürfte an und für sich auf den Gedanken bringen, dass die Natur der Erscheinung hier und da eine verschiedene ist. Die Gasreibung wächst mit dem Steigen der Temperatur; die Flüssigkeitsreibung nimmt stark beim Steigen der Temperatur ab. Eine Vorstellung von der Schnelligkeit dieser Abnahme gibt eine empirische, im Jahre 1900 von mir[2]) vorgeschlagene Formel, welche sich für eine bedeutende Anzahl der nicht associierten Flüssigkeiten als gültig erweist:

$$\eta = \frac{E}{T^3},$$

worin η der Koeffizient der innern Reibung ist, T die absolute Temperatur, E eine Konstante, die von der Natur der Flüssigkeit abhängt[3]) und „Viskositätsparameter“ genannt wurde.

Die oben erwähnte Formel teilt wegen ihrer grossen Einfachheit das Schicksal vieler einfacher Formeln und Gesetzmässigkeiten; oft erweist sie sich nämlich als nicht genügend genau. Von verschiedenen Forschern wurden andere empirische Formeln aufgestellt, welche grösstenteils drei für jeden Stoff verschiedene Konstanten enthalten, z. B.:

$$\eta = \frac{C}{(1+bt)^n} \text{ (Slotte)},$$

$$\eta = A\frac{t_0 - t}{t - t_1} \text{ (Graetz)},$$

[1]) Die Ansicht, dass der Mechanismus der innern Reibung in Flüssigkeiten und Gasen wesentlich verschieden ist, wurde, wie es scheint, zum ersten Male durch Graetz [Ann. d. Phys. [3] **25**, 340 (1885)] ausgesprochen. — Eine andere Theorie der Viskosität der Flüssigkeiten, ähnlich der Theorie der Gasreibung, verficht Jäger [Sitzungsber. d. Wiener Akad. **IIa**, 102, 253 (1893)]. Etwas früher wurde eine der Jägerschen ähnliche Formel für die Flüssigkeitsreibung durch Stankewitsch (Warschauer Universitätsnachrichten, 1887, russisch) aufgestellt.

[2]) Bull. de la Soc. Imp. des Naturalistes de Moscou, 1901, Nr. 1.

[3]) Über diese Abhängigkeit siehe Batschinski, Bull. des Nat. de Moscou, 1902, Nr. 3; Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 669 (1911).

$$t = \frac{A}{\eta} - B\eta + C \text{ (Bingham)}^{1)}$$

(t bedeutet Temperatur nach Celsius). Die physikalische Bedeutung der Konstanten sowohl in diesen Formeln als auch in andern ähnlichen ist nicht genügend klar (nur in der Formel von Graetz soll t_0 die kritische Temperatur der Substanz bedeuten). Es ist auch nicht leicht, irgend welchen Zusammenhang zwischen der Zahlengrösse dieser Konstanten und den Eigenschaften des betreffenden Stoffs festzustellen[2]). Was die Anzahl der individuellen Konstanten, gleich drei, anbelangt, so ist sie zu gross; das erhellt daraus, dass z. B. in der Slotteschen Formel man für eine grosse Anzahl Stoffe den Exponenten n gleich einer und derselben Grösse $^7/_4$ annehmen kann, wobei die Formel sehr genau bleibt[3]).

§ 3. Innere Reibung der Flüssigkeiten als Funktion des spezifischen Volumens.

Das Bestreben, durch algebraische Formeln die Abhängigkeit der Flüssigkeitsreibung von der Temperatur darzustellen, hat also keine genügend bestimmten Folgerungen in betreff des Zusammenhängens zwischen der innern Reibung und der physikalisch-chemischen Natur des Stoffs ergeben.

Wie es sich herausstellt, liegt der Grund dieses negativen Ergebnisses in der misslungenen Wahl der unabhängigen Veränderlichen.

Als unabhängige Veränderliche ist nicht die Temperatur, sondern das spezifische Flüssigkeitsvolumen zu nehmen.

Dieses kann man auf Grund folgender Betrachtungen voraussehen. Die Kräfte der Wechselwirkung der Moleküle erscheinen nach § 1 als ein die innere Reibung der Flüssigkeiten unmittelbar be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 247 (1909). Die andern Formeln sind mit den Literaturangaben in Winkelmanns Handb. d. Phys. 2. Aufl., I, 1385, angeführt.

[2]) S. Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **185 A**, 574 (1894).

[3]) S. Brillouin, Leçons sur la Viscosité I, 170, 175 (1907). — Indem Thorpe und Rodger (loc. cit.), die Verfasser der umfangreichen, durch Genauigkeit hervorragenden Experimentaluntersuchungen der Flüssigkeitsreibung, zu ihren Ergebnissen die Slottesche Formel verwenden, weisen sie doch schon darauf hin: 1., dass sie kein wahres Gesetz der Abhängigkeit der innern Reibung von der Temperatur darstelle; 2., dass die Konstanten n und b in dieser Formel voneinander abhängen, weshalb man also verschiedene Paare Werte für diese Konstanten finden könne, mit deren Hilfe bei einem und demselben Werte von C die experimentellen Ergebnisse sich gleich gut reproduzieren lassen.

stimmender Faktor[1]). Doch falls gewisse Kräfte in Distanzen wirken, so setzen wir voraus, dass sie in einer funktionellen Abhängigkeit von der Entfernung zwischen den wechselwirkenden Körpern, bzw. Teilchen stehen. Hieraus folgt, dass die Grösse der Flüssigkeitsreibung als Funktion der mittlern Entfernung der Moleküle bestimmt werden kann. Die mittlere Entfernung der Moleküle eines Stoffs steht aber in einfacher Beziehung zum spezifischen Volumen desselben. Also, die innere Reibung eines flüssigen Körpers wird durch sein spezifisches Volumen (oder seine Dichte) bestimmt[2]).

§ 4. Das Gesetz der Abhängigkeit der innern Reibung einer Flüssigkeit von deren spezifischem Volumen.

Der Koeffizient der innern Reibung η erweist sich, einen bekannten Fall ausgenommen[3]), als die abnehmende Funktion des spezifischen Flüssigkeitsvolumens v. Bei einem Versuche, die Art dieser Funktion zu ermitteln, war es deshalb ganz natürlich, allererst zu versuchen, einen von v abhängigen Ausdruck [nennen wir ihn $\varphi(v)$] zu konstruieren, welcher dem Reibungskoeffizient η umgekehrt proportional wäre. Als solch einen Ausdruck darf man das unabhängig veränderliche v selbst nicht nehmen; denn aus der auf diese Weise erhaltenen Formel $\eta = \frac{\text{konst.}}{v}$ würde es folgen, dass $\eta = \infty$ (ein physisch realisierbarer Zustand) bei $v = 0$ (was unmöglich und sogar absurd ist) eintritt. Aber gleich dem, wie wir beim Konstruieren der Zustandsgleichung eines reellen Gases eine Korrektion für das Volumen der Moleküle hineinbringen und in der Gleichung $p = \frac{RT}{v}$ anstatt v die

[1]) Eine ähnliche Vorstellung über den Ursprung der Viskosität findet sich schon bei Laplace, Exposition du système du monde, Oeuvres, 6, 389 (1884).

[2]) Dass die innere Reibung einer Flüssigkeit hauptsächlich von ihrer Dichte abhängen müsse, war schon von Warburg und v. Babo [Ann. d. Phys, [3] 17, 421 (1882)] in deren Untersuchung über die Viskosität der Kohlensäure wahrgenommen worden. Diese Forscher sagen hier: „Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität bei konstanter Dichte ist so klein, dass er aus den ein Temperaturintervall von nur 8° umfassenden Beobachtungen nicht mit voller Sicherheit zu entnehmen ist." Zu einem noch mehr kategorischen Ergebnisse in derselben Richtung kam neuerdings Phillips [Proc. Roy. Soc. 87 A, 56 (1912)], dessen Experimente auch die Kohlensäure betreffen. — Dieselbe Idee ist auch bei verschiedenen andern Autoren vorzufinden, z. B. bei Brillouin (Leçons sur la Viscosité II, 127, 129), Bingham [Amer. Chem. Journ. 45, 270—271 (1911)] usw.

[3]) Die Ausnahme bildet das Wasser, dessen Viskosität (im gewissen Gebiete) mit dem Abnehmen des Volumens abnimmt.

Differenz $v - b$ schreiben, so ist auch hier der Versuch natürlich, als $\varphi(v)$ die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen v und einer konstanten Grösse ω zu nehmen. Die erste Hypothese, die geprüft zu werden verdient, ist also in der Formel:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega} \tag{1}$$

enthalten, wo c eine andere Konstante ist.

Und wirklich bestätigte eine umfassende Prüfung auf glänzende Weise die Richtigkeit dieser Hypothese.

§ 5. Prüfung der Formel (1).

Die Formel (1) gibt eine hyperbolische Abhängigkeit zwischen der Veränderlichen v und η. Durch eine geeignete Substitution ist es leicht, diese Abhängigkeit in eine lineare zu verwandeln. In der Tat, aus der Gleichung (1) erhalten wir:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta}, \tag{2}$$

also eine lineare Abhängigkeit zwischen v und der „Fluidität“ $\frac{1}{\eta}$[1].

Die Formel (2) lässt sich leicht und bequem mit Hilfe der graphischen Methode prüfen, indem man die Fluiditäts- und Volumwerte als Koordinaten eines Cartesischen Koordinatensystems zeichnet. Von mir wurden Diagramme dieser Art für 87 von Thorpe und Rodger[2]) untersuchte Substanzen konstruiert, ausserdem für Quecksilber [nach Kochs[3]) Beobachtungen] und für Kohlensäure [nach den Beobachtungen von Phillips[4])].

Den obengenannten Forschern wurden die Daten zum Berechnen der Fluidität[5]) entnommen; dem letztern auch die Werte vom spezi-

---

[1]) Man kann auch anders verfahren. Z. B. haben wir aus (1):

$$\eta v - \eta \omega = c,$$

also eine lineare Beziehung zwischen den Veränderlichen η und ηv (die letzte Grösse heisst der kinematische Reibungskoeffizient; siehe z. B. Encykl. d. math. Wiss. IV_2, 71).

[2]) Loc. cit., auch Phil. Trans. **189 A**, 71 (1897).

[3]) Ann. d. Phys. [3] **14**, 1 (1881).

[4]) Loc. cit.

[5]) In letzter Zeit sind unbegründete Zweifel darüber entstanden, ob es wohl richtig sei, in die Poiseuillesche Formel, aus der man den Reibungskoeffizienten η berechnet, die sogenannte Hagenbachsche Korrektion einzuführen. Dieses Korrektionsglied berücksichtigt den Umstand, dass, wenn man die Quantität der Flüssigkeit Q, welche in der Zeiteinheit durch die Kapillare AB aus A in B

fischen Volumen. Für die von Thorpe und Rodger untersuchten Stoffe sind die Werte der Volumina bei verschiedenen Temperaturen teilweise den Verfassern entnommen, deren Daten (für die thermische Ausdehnung) Thorpe und Rodger selbst benutzten[1]), teilweise grosser zusammenfassender Arbeit von Sydney Young[2]).

(Fig. 1) geflossen ist, durch die Poiseuillesche Formel $Q = \frac{\pi(p_1 - p_2)a^4}{8l\eta}$ ausdrückt (worin l die Länge, a der Radius der Kapillare ist), so ist es nicht erlaubt, unter $p_1 - p_2$ die hydrostatisch berechnete Differenz des Drucks im Punkte A und desjenigen im Punkte B zu verstehen, sondern es ist notwendig, diese hydrostatische Differenz etwas zu verkleinern im Sinne des hydrodynamischen Theorems von Bernoulli [siehe z. B. Poynting und Thomson, Properties of Matter 209 (1903)]. Von den Verfechtern der entgegengesetzten Meinung weise ich auf Grüneisen [Wiss. Abhandl. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt 4, 155 (1905)] und Graetz (Winkelmanns Handb. d. Phys., 2. Aufl., I, 1382/3) hin. Graetz sagt: „Wenn die Flüssigkeit nach dem Durchfluss durch die Röhre in ein weiteres Gefäss gelangt und dieses allmählich erfüllt, so wird ihre Geschwindigkeit unmerklich, und die Hagenbachsche Korrektion ist nicht anzubringen." Darauf kann man folgendes erwidern: Der von Graetz hervorgehobene Umstand, dass die Geschwindigkeit der ausgeflossenen Flüssigkeit unmerklich wird, spielt faktisch keine Rolle beim Berechnen der Erscheinung (wenn die Flüssigkeit in B in die Atmosphäre ausströmte, so würde sie auch schliesslich die Geschwindigkeit aus diesen oder jenen Gründen verlieren). Vorwiegend ist der Zustand der Flüssigkeit in A und nicht in B. — Die hierher bezüglichen Umstände sind gut bei Brillouin (Leçons sur la Viscosité I, 132ff.) aufgeklärt.

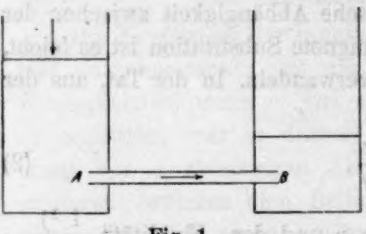


Fig. 1.

Es ist bedauerlich, dass die irrtümliche Meinung von Graetz auf die Art der Darstellung der vortrefflichen Daten von Thorpe und Rodger in der letzten (vierten) Auflage der Landolt-Börnsteinschen Tabellen ihren Einfluss ausgeübt hat. Der Verfasser des Abschnitts über die innere Reibung hat alle Daten von Thorpe und Rodger unter Ausschliessung der Hagenbachschen Korrektion aufs neue berechnet, wodurch sie beträchtlich schlechter gestaltet worden sind (die Differenzen erreichen nicht selten 4—5%).

In vorliegender Arbeit sind ausschliesslich die Originaldaten der englischen Forscher in Betracht gezogen, wie sie in den Phil. Trans. 185 A, 567—572 (1894) und 189 A, 95 (1897), d. h. mit Intervallen von 10°, abdruckt sind.

[1]) Mehr detaillierte Hinweise darüber sind unten in § 9 gegeben.

[2]) The Scientif. Proceed. Roy. Dublin Soc. 12, 374 (1910); Landolt-Börnstein, Tabellen, 4. Aufl., 151ff.

§ 6. Graphische Prüfung des Gesetzes.

Auf folgenden Figuren sind die Fluiditätswerte auf der Abszissenachse, die Volumina auf der Ordinatenachse aufgetragen. Die Verteilung der Stoffe auf einzelne Zeichnungen ist durch die Anforderungen der Raumökonomie und möglichen Klarheit bedingt; chemische Analogien sind nur teilweise in Betracht gezogen worden. Die Figg. 2—7 beziehen sich auf Stoffe, welche dem Gesetz gut folgen; die Figg. 8—10 auf von demselben abweichende Stoffe. Auf den Figg. 2, 3, 7 und 8 sind die Volumina in bezug auf das Wasser bei 4° genommen; auf den übrigen Figuren ist als Einheit des Volumens für jeden Stoff das Volumen desselben Stoffs bei 0° angenommen. Mehr detaillierte Erklärungen sind in den Unterschriften gegeben.

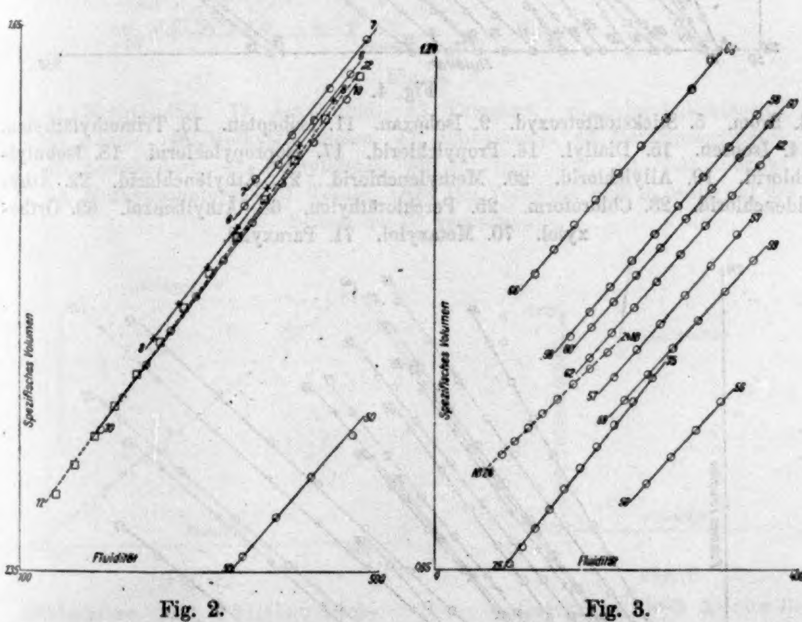


Fig. 2.

6. Pentan. 7. Isopentan. 8. Hexan. 10. Heptan. 12. Oktan. 50. Äthyläther.

Fig. 3.

24. Tetrachlorkohlenstoff. [NB. Wegen Raumökonomie auf der Zeichnung ist diese Linie nach oben um die Höhe, gleich 0·4, verschoben.] 56. Methylformiat. 57. Äthylformiat. 58. Propylformiat. 59. Methylacetat. 60. Äthylacetat. 62. Methylpropionat. 66. Benzol. 75. Essigsäure.

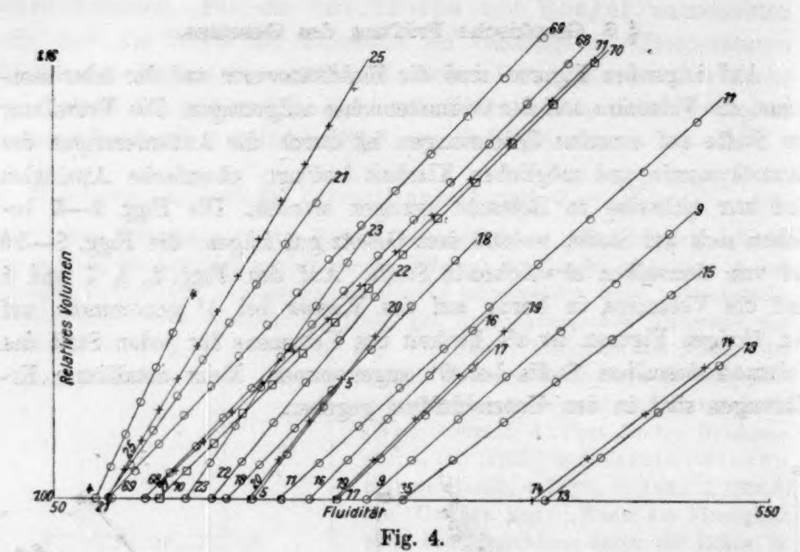


Fig. 4.

4. Brom. 5. Stickstofftetroxyd. 9. Isohexan. 11. Isoheptan. 13. Trimethyläthylen. 14. Isopren. 15. Diallyl. 16. Propylchlorid. 17. Isopropylchlorid. 18. Isobutylchlorid. 19. Allylchlorid. 20. Methylenchlorid. 21. Äthylenchlorid. 22. Äthylidenchlorid. 23. Chloroform. 25. Perchloräthylen. 68. Äthylbenzol. 69. Orthoxylol. 70. Metaxylol. 71. Paraxylol.

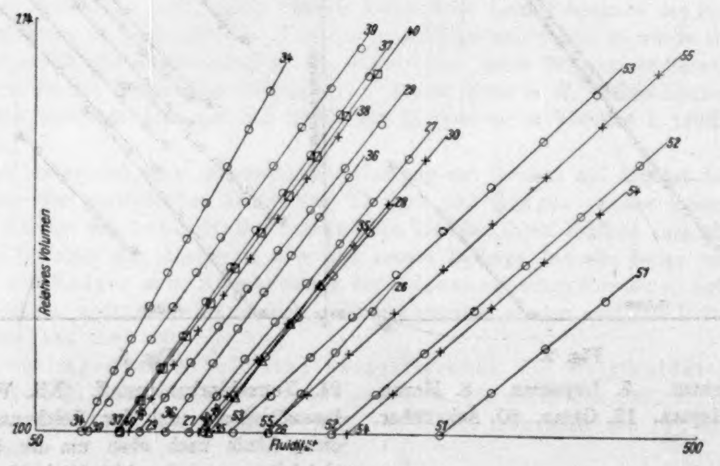


Fig. 5.

26. Äthylbromid. 27. Propylbromid. 28. Isopropylbromid. 29. Isobutylbromid. 30. Allylbromid. 34. Acetylenbromid. 35. Methyljodid. 36. Äthyljodid. 37. Propyljodid. 38. Isopropyljodid. 39. Isobutyljodid. 40. Allyljodid. 51. Methylpropyläther. 52. Äthylpropyläther. 53. Dipropyläther. 54. Methylisobutyläther. 55. Äthylisobutyläther.

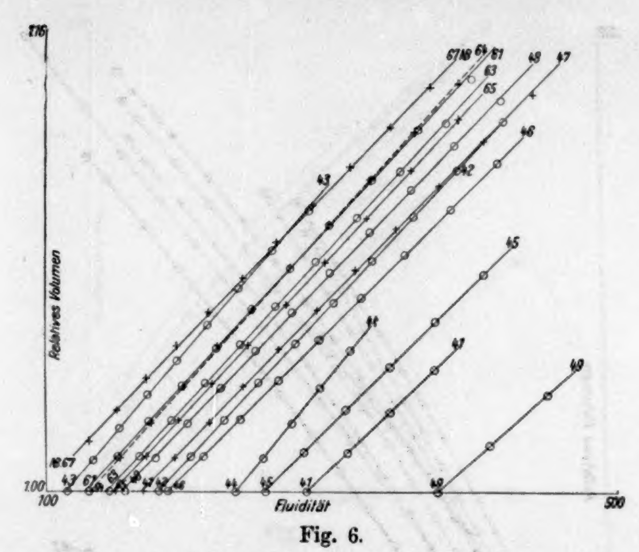


Fig. 6.

41. Methylsulfid. 42. Äthylsulfid. 43. Thiophen. 44. Schwefelkohlenstoff. 45. Aceton. 46. Methyläthylketon. 47. Diäthylketon. 48. Methylpropylketon. 49. Acetaldehyd. 61. Propylacetat. 63. Äthylpropionat. 64. Methylbutyrat. 65. Methylisobutyrat. 67. Toluol. [NB. Die Volumina sind in bezug auf das Benzol bei 0° genommen].

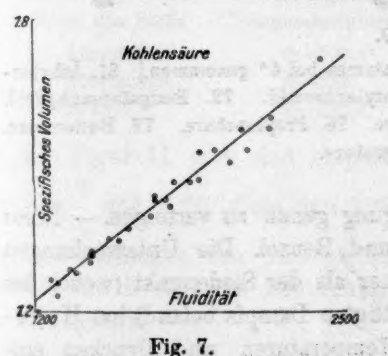


Fig. 7.

Kohlensäure (nach Phillips Beobachtungen).

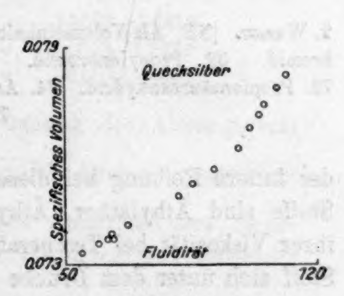


Fig. 8.

Quecksilber (nach Kochs Beobachtungen).

§ 7. Die innere Reibung der Flüssigkeiten oberhalb ihres Siedepunkts.

Ein ganz besonderes Interesse stellt das Studium der innern Reibung der Flüssigkeiten bei Temperaturen dar, welche höher sind als der Siedepunkt unter Atmosphärendruck. Für drei Stoffe haben wir experimentelle Daten, die es ermöglichen, in weiten Grenzen die gegenseitige Abhängigkeit des spezifischen Volumens und des Koeffizienten

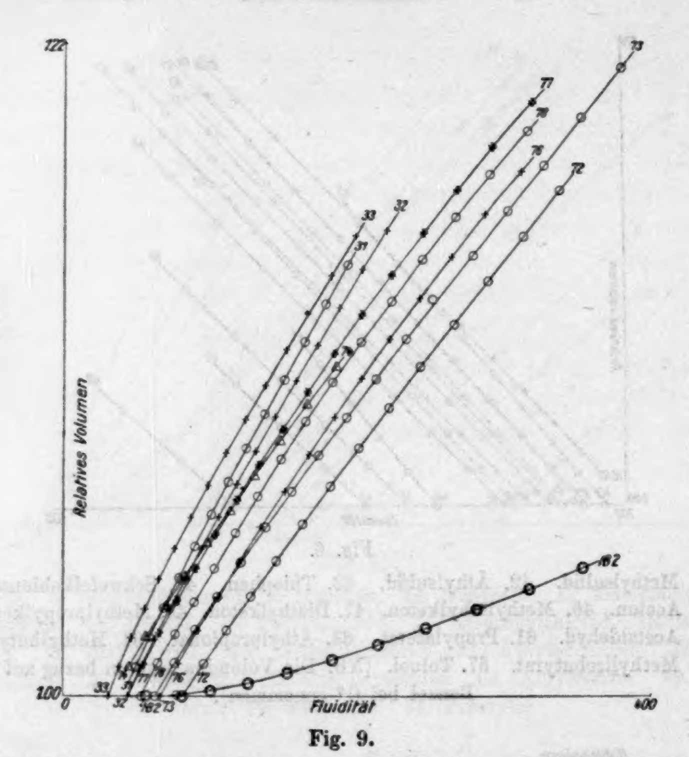


Fig. 9.

2. Wasser. [NB. Als Volumeinheit ist das Volumen bei 4° genommen.] 31. Äthylenbromid. 32. Propylenbromid. 33. Isobutylenbromid. 72. Essigsäureanhydrid. 73. Propionsäureanhydrid. 74. Ameisensäure. 76. Propionsäure. 77. Buttersäure. 78. Isobuttersäure.

der innern Reibung bei dieser Bedingung genau zu verfolgen. — Diese Stoffe sind Äthyläther, Äthylacetat und Benzol. Die Untersuchungen ihrer Viskosität bei Temperaturen höher als der Siedepunkt (wobei der Stoff sich unter dem Drucke des gesättigten Dampfs befand) hat Heydweiller[1]) ausgeführt; die diesen Temperaturen und Drucken entsprechenden Werte des spezifischen Volumens kann man aus den Tabellen von S. Young[2]) herleiten. In der folgenden Tabelle sind die Angaben darüber enthalten, in welchen Intervallen der Temperatur und des spezifischen Volumens die unserer Betrachtung obliegende Abhängigkeit für jeden der drei oben erwähnten Stoffe verfolgt wird.

[1]) Ann. d. Phys. [3] 59, 193 (1896).
[2]) Loc. cit.

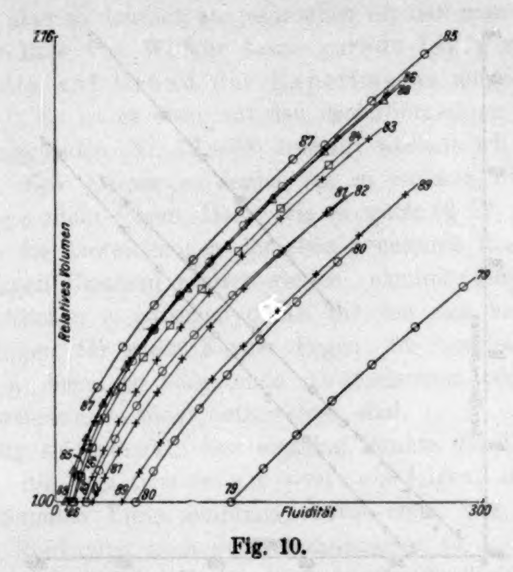


Fig. 10.

79. Methylalkohol. 80. Äthylalkohol. 81. Propylalkohol. 82. Isopropylalkohol. 83. Butylalkohol. 84. Isobutylalkohol. 85. Amylalkohol (optisch inaktiv). 86. Amylalkohol (optisch aktiv). 87. Trimethylcarbinol. 88. Dimethyläthylcarbinol. 89. Allylalkohol.

Name des Stoffs	Temperaturintervall	Intervall d. spezifischen Volumens
Äthyläther	0—100·4°	1·3583—1·6412
Äthylacetat	0—183	1·0818—1·5179
Benzol	0—185·7	1·1110—1·4661

Die Figur 11 gibt eine graphische Darstellung der Abhängigkeit zwischen $\frac{1}{\eta}$ und v für diese drei Flüssigkeiten. Die Kreuze entsprechen den Beobachtungen von Thorpe und Rodger (unterhalb des Siedepunkts); die Kreise den Beobachtungen von Heydweiller (oberhalb des Siedepunkts).

§ 8. Folgerungen aus der graphischen Darstellung.

Verweilen wir ganz zuerst bei Fig. 11.

Der Grad des Zusammenfallens, mit welchem die den einzelnen Daten von Thorpe und Rodger und den Experimenten von Heydweiller entsprechenden Punkte auf einer Geraden zu liegen kommen, ist in den Fällen von Äthyläther und Äthylacetat geradezu auffallend zu nennen.

In dem Falle von Benzol bilden die Punkte, welche den Experi-

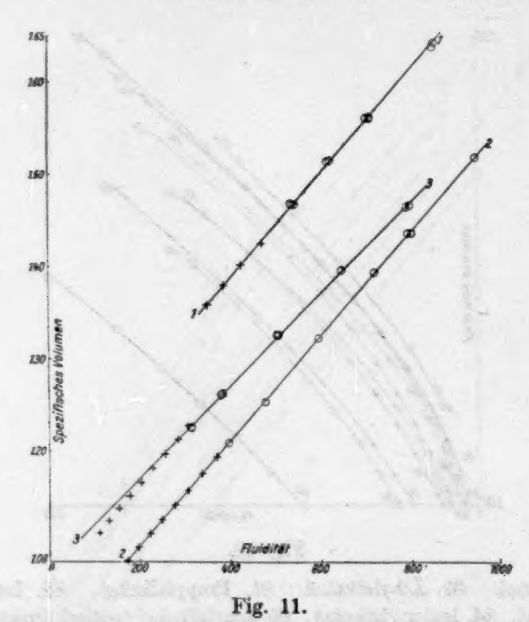


Fig. 11.

1. Äthyläther. 2. Äthylacetat. 3. Benzol.

menten von Heydweiller entsprechen, beinahe eine Gerade; doch die die Experimente von Thorpe und Rodger darstellenden Punkte weichen schon von dieser Geraden ab. Man erhält wohl gar den Eindruck, als ob es für Benzol richtiger wäre, die Kreuze und Kreise zu einer Linie zu vereinigen, doch schon nicht zu einer Geraden, sondern zu einer Krummen; diese Kurve wäre mit ihrer konkaven Seite zu der Fluiditätsachse gerichtet. Es ist kaum möglich, solch eine Lage der Punkte für Benzol auf irgend welche Experimentalfehler zurückzuführen; so fragt es sich, worin denn sonst die Erklärung dieses Umstands bestehen könnte?

Um diese Frage nach Möglichkeit aufzuklären, wenden wir uns zu den Fig. 2—10 zurück.

Wir finden ganz zuerst Linien mit einer Krümmung in demselben Sinne (teilweise noch bedeutend stärker ausgeprägt) auf den Zeichnungen 9 und 10. Diese Linien gehören den associierten Flüssigkeiten (den Säuren und Alkoholen) an. Doch Benzol fällt nicht in diese Klasse von Körpern, und den Grund der Krümmung seiner Linie hat man in irgend einem andern Umstande zu suchen.

Auf derselben Zeichnung 9 haben wir noch Linien, welche eine Krümmung aufweisen, die zwar geringer ist, als bei den Säuren und Alko-

holen, sonst aber so deutlich ausgesprochen ist, daß man hier ohne eine beträchtliche Dose von Willkür keine gerade Linie zwischen den Punkten, die auf Grund des Experiments aufgetragen werden, ziehen kann[1]). So ist es eben mit den drei Dibromiden (Nr. 31, 32, 33) und zwei Anhydriden (Nr. 72—73) bestellt; weshalb ich es auch vorgezogen habe, diese Körper zu denjenigen zu rechnen, die dem Gesetze $\eta(v-\omega)=c$ nicht folgen. Doch, wie es später (§ 13) gezeigt werden soll, können die Abweichungen der eben genannten fünf Körper durch einen zufälligen Umstand erklärt werden, nämlich durch die Grenzen des Veränderlichen v, zwischen denen die von uns benutzten experimentellen Daten für diese Körper liegen, im Vergleiche zu andern Körpern, bei denen so bedeutende Abweichungen oder sogar irgend welche Abweichungen nicht aufzuweisen sind.

Beiläufig sei bemerkt, dass einzelne Punkte des Diagramms auch bei Stoffen, die dem Gesetze $\eta(v-\omega)=c$ folgen, sich oft zu einer leicht gekrümmten Linie anordnen, wobei stets, wie in den vorigen Fällen, die Konkavität nach der Abszissenachse (d. h. nach der Achse der Fluidität) gerichtet ist. Es ist also kein schroffer Konstrast vorhanden in dem Verhalten der Dibromide und Anhydride einerseits und solcher Körper, wie Paraffine, Äther, Xylole — andererseits: d. h. alle »normale« oder nicht associierte Körper verhalten sich überhaupt gleichartig zu dem Gesetze $\eta(v-\omega)=c$.

Als in einem weiten Bereiche untersuchte Repräsentanten dieser Klasse von Körpern erscheinen der Äthyläther und das Äthylacetat. Wenn aber Benzol, das ebenfalls zu den nichtassociierten Körpern gehört, eine deutliche Abweichung von dieser Gleichartigkeit aufweist, so ist es natürlich, die Ursache dieser Abweichung in irgend einem Umstande zu suchen, welcher einen schroffen Unterschied zwischen Benzol einerseits, Äther und Äthylacetat andererseits aufwiese. Als solch ein Umstand erscheint die Erstarrungstemperatur. Für Benzol ist dieselbe $+5{\cdot}85$ gleich, während sie für Äther $-117{\cdot}6$, für Äthylacetat $-82{\cdot}8^0$ beträgt. Deshalb ist es nicht unmöglich, daß die Ursache der vom Benzol gegebenen Abweichungen in der verhältnismäßigen Nähe des Erstarrungspunktes enthalten ist.

---

[1]) Willkürlich erscheint hier die Wahl zwischen zwei Alternativen: man hat entweder die Gerade so zu ziehen, dass alle Punkte sich ihr möglichst eng und gleichmässig anschliessen, oder aber den obern Punkten den Vorzug zu geben, indem man die Gerade durch dieselben zieht (was gewöhnlich ausführbar ist) und es den untern Punkten freistellt, immer mehr und mehr von dieser Geraden abzuweichen (wie für Nr. 3 auf Fig. 11).

Doch ist dieses nichts mehr als eine Vermutung. Denn die Frage nach dem Grunde der Abweichungen beim Benzol bleibt offen, bis ein umfassenderes Untersuchungsmaterial uns zur Verfügung stände. —

Gewissermaßen eigenartig verhält sich die Essigsäure (Nr. 75, Fig. 3). Obgleich diese Flüssigkeit zu den associierten gehört, weist sie dennoch keine besonders großen Abweichungen von dem Gesetze auf. Ich hielt es für möglich (wenn auch nicht ohne einige Willkür) eine Gerade zwischen ihren Punkten zu ziehen.

Abseits steht Wasser (Nr. 2, Fig. 9). Das Diagramm desselben stellt eine Kurve dar, welche zur Fluiditätsachse nicht mit ihrer konkaven Seite (wie bei den übrigen associierten Körpern), sondern mit ihrer konvexen Seite gerichtet ist. — Das Diagramm für Quecksilber (Fig. 8) hat ein anomales Aussehen. Wahrscheinlich sind hier die experimentellen Daten nicht genügend genau.

Schließlich ist es interessant, in betreff der Kohlensäure (Fig. 7) folgendes zu bemerken. Die in dieses Diagramm eingeschlossenen Beobachtungen beziehen sich nicht nur auf die flüssige, sondern noch häufiger auf die gasförmige Kohlensäure bei Temperaturen oberhalb der kritischen und unter der Bedingung $v < 1{\cdot}8$ ($v =$ spezifisches Gewicht). Die aufgetragenen Punkte erlauben es mit einem gewissen Grade von Bestimmtheit, eine sich ihnen anschließende Gerade zu ziehen. Hieraus erhellt, daß das Gesetz $\eta(v - \omega) = c$ nicht nur für flüssige Körper, sondern auch für sehr dichte Gase gilt. Dieses ist ja auch verständlich: denn in einem sehr dichten Gase kann die Wirkungsintensität der die Erscheinung der innern Reibung hier bestimmenden Molekularkräfte denselben Grad erreichen, wie in den Flüssigkeiten.

§ 9. Bestimmung der Konstanten ω und c. Rechnerische Prüfung der Genauigkeit des Gesetzes.

Die Konstanten ω und c, welche für die dem Gesetze folgenden Stoffe charakteristisch sind, wurden von mir graphisch aus einem geradlinigen Diagramm bestimmt: ω als Ordinate des Durchschnittpunktes der Geraden mit der v-Achse, c als der Winkelkoeffizient dieser Geraden. Diese Ergebnisse erhalten wir unmittelbar, wenn auf der Ordinatenachse die spezifischen Volumina des Stoffes aufgetragen sind (wie auf den Fig. 2, 3, 7, 11). Wenn aber (wie auf den Fig. 4, 5 und 6) zur Konstruktion des Diagramms Volumina genommen wurden, die in nicht absoluten Einheiten gemessen worden sind (des weitern werden solche Volumina, zum Unterschiede, durch ein grosses V bezeichnet), so erfahren wir unmittelbar die Parameter Ω und C der andern Gleichung:

$$V = \Omega + C \cdot \frac{1}{\eta}.$$

Um aber in diesem Falle ω und c zu finden, muss man die erhaltenen Ω und C mit einem reduzierenden Faktor multiplizieren; wenn — wie es fast immer geschieht — als Volumeinheit das Volumen des Körpers bei 0° angenommen worden war, so wird offenbar der Wert des spezifischen Volumens, der der Temperatur 0° entspricht, als solch ein Multiplikator erscheinen. Im weitern wird dieses spezifische Volumen durch v_0 bezeichnet; die Werte desselben oder die Daten zu dessen Berechnung sind hauptsächlich den zwei oben zitierten Memoiren von Thorpe und Rodger entnommen, ebenfalls den Arbeiten von Thorpe und von Thorpe mit Jones über die thermische Ausdehnung der Flüssigkeiten[1]), und schliesslich der oben erwähnten Arbeit von S. Young[2]).

In den unten angeführten Tabellen für 66 Stoffe sind folgende Daten enthalten:

Eine Gleichung, die die Viskosität der Flüssigkeit in deren Abhängigkeit von ihrem Volumen V oder v ausdrückt.

t^0 oder die Temperaturen, die voneinander um Intervalle von 10° entfernt sind.

[1]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 141 (1880); Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 273 (1893).

[2]) Die von S. Young gegebenen Volumina der Flüssigkeiten sind eigentlich sogenannte orthobarische Volumina (d. h. sie entsprechen dem Drucke des gesättigten Dampfes). Deshalb ist ein gewisser Unterschied vorhanden zwischen diesen Volumina und den Volumina der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck. Da aber die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten (bei Temperaturen nicht höher als der Siedepunkt) höchst gering ist, und da im gegebenen Falle die Differenzen im Drucke kleiner sind als eine Atmosphäre, so hielt ich es für möglich, die erwähnten Unterschiede der Volumina ausser acht zu lassen. Dies ist um so mehr zulässig, als diese Unterschiede überhaupt derselben Ordnung sind, wie die Abweichungen in der Grösse des spezifischen Gewichtes einer und derselben Flüssigkeit, wenn letzteres von verschiedenen Beobachtern bestimmt wird; beim Untersuchen der gegenseitigen Abhängigkeit der innern Reibung und des Volumens irgend eines Stoffes galt es aber manchmal, solche numerische Daten zu benutzen, wo die innere Reibung von einem Beobachter gegeben wird, das spezifische Gewicht bei 0° — von einem andern und die thermische Ausdehnung — von einem dritten (dabei arbeitet noch jeder über einer andern Probe des betreffenden Stoffes). Schliesslich muss erwähnt werden, dass das spezifische Volumen der Flüssigkeit in der Erscheinung der innern Reibung, als in einer dynamischen Erscheinung, eine nicht genügend bestimmte Grösse darstellt; indem wir die Grösse der innern Reibung in der Funktion des spezifischen Volumens, das statisch bestimmt worden ist, ausdrücken, begehen wir prinzipiell einen gewissen (übrigens wohl sehr geringen Fehler). Die hier angeführten Fehlerquellen können natürlich in denjenigen kleinen Abweichungen vom Gesetze $\eta(v - \omega) = c$ zum Ausdruck kommen, von denen die Rede in § 8 war.

η oder die Werte des Koeffizienten der innern Reibung (in CGS-Einheiten) bei diesen Temperaturen nach Thorpe und Rodger.

$\frac{1}{\eta}$ oder die von mir daraus berechneten Werte der Fluidität.

v bzw. V oder die Volumina bei den Temperaturen t^0.

η ber. oder die nach der Gleichung $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ bzw. $\eta = \frac{C}{V - \Omega}$ berechneten Werte des Reibungskoeffizienten.

Δ oder die in den hunderttausendsten Teilen ausgedrückten Differenzen zwischen den berechneten und beobachteten η-Werten (wobei 0·000005 in den Daten von Thorpe und Rodger für 0·00001 gehalten werden).

In den Fällen ausserdem, wenn das Volumen in nicht absoluten Einheiten ausgedrückt ist, wird in der Tabelle der Wert v_0 des spezifischen Volumens bei 0° gegeben.

Brom. (4[1]), Fig. 4).

$$\eta = \frac{0·001054}{V - 0·9162}; \quad v_0 = 0·3136; \quad \eta = \frac{0·000331}{v - 0·2874};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·012575	79·5	1	0·01258	0
10	0·01109	90·2	1·0108	0·01114	+ 5
20	0·009935	100·7	1·0220	0·00996	+ 2
30	0·008985	111·3	1·0335	0·00898	− 1
40	0·00817	122·4	1·0453	0·00816	− 1
50	0·00746	134·0	1·0574	0·00746	0

Stickstofftetroxyd. (5, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0·000638}{V - 0·8792}; \quad v_0 = 0·6710; \quad \eta = \frac{0·000428}{v - 0·5899};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·005275	189·6	1	0·00528	0
10	0.00468	213·7	1·0157	0·00467	− 1
20	0·00418	239·2	1·0320	0·00418	0

[1]) Die an dem Namen jeder Flüssigkeit stehende Nummer ist dieselbe, durch welche die dieser Flüssigkeit entsprechende Gerade auf den Figuren vermerkt ist.

[2]) Die Daten für V sind bei Thorpe, Journ. Chem. Soc., **37**, 174 (1880) genommen.

[3]) Ibid., S. 225.

Pentan. (6, Fig. 2).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000612}{v - 1{\cdot}3331};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v [1])	η ber.	Δ
0	0·00283	353·4	1·54946	0·00283	0
10	0·002555	391·4	1·5724	0·00256	0
20	0·00232	431·0	1·5967	0·00232	0
30	0·00212	471·7	1·6220	0·00212	0

Isopentan. (7, Fig. 2).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000615}{v - 1{\cdot}3390};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v [1])	η ber.	Δ
0	0·00273	366·3	1·5644	0·00273	0
10	0·00246	406·5	1·5885	0·00246	0
20	0·00223	448·4	1·6141	0·00224	+1
30	0·00204	490·2	1·6413	0·00203	−1

Hexan. (8, Fig. 2).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000647}{v - 1{\cdot}3143};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v [1])	η ber.	Δ
0	0·003965	252·2	1·4772	0·00397	0
10	0·00355	281·7	1·4963	0·00355	0
20	0·00320	312·5	1·5163	0·00320	0
30	0·00290	344·8	1·5374	0·00290	0
40	0·00264	378·8	1·5594	0·00264	0
50	0·00241	414·9	1·5828	0·00241	0
60	0·00221	452·5	1·6075	0·00221	0

Isohexan. (9, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000433}{V - 0{\cdot}8834}; \quad v_0 = 1{\cdot}4780; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000640}{v - 1{\cdot}3057};$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V [2])	η ber.	Δ
0	0·00371	269·5	1	0·00371	0
10	0·003325	300·8	1·0138	0·00332	−1
20	0·00300	333·3	1·0280	0·00299	−1
30	0·002725	367·0	1·0428	0·00272	−1
40	0·00247	404·9	1·0583	0·00248	+1
50	0·002255	443·5	1·0747	0·00226	0
60	0·00208	480·8	1·0922	0·00207	−1

[1]) S. Young, loc. cit.

[2]) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. 63, 276 (1893).

Heptan (10, Fig. 2).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,654}{v - 1{\cdot}3028}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0·00519	192·7	1·4276	0·00524	+ 5
10	0·00460	217·4	1·4450	0·00460	0
20	0·004105	243·6	1·4629	0·00409	− 2
30	0·00369	271·0	1·4813	0·00366	− 3
40	0·00334	299·4	1·5003	0·00331	− 3
50	0·00303	330·0	1·5200	0·00301	− 2
60	0.00276	362·3	1·5406	0·00275	− 1
70	0·00253	395·3	1·5621	0·00252	− 1
80	0·00232	431·0	1·5846	0·00232	0
90	0·00214	467·3	1·6082	0·00214	0

Isoheptan (11, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,445}{V - 0{\cdot}9081}; \quad v_0 = 1{\cdot}4349; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000\,639}{v - 1{\cdot}3031}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00477	209·6	1	0·00484	+ 7
10	0·00423	236·4	1·0125	0·00426	+ 3
20	0·00379	263·9	1·0254	0·00379	0
30	0·003415	292·8	1·0386	0·00341	− 1
40	0·00309	323·6	1·0523	0·00309	0
50	0·002815	355·2	1·0666	0·00281	− 1
60	0·00257	389·1	1·0815	0·00257	0
70	0·00235	425·5	1·0971	0·00235	0
80	0·00216	463·0	1·1135	0·00217	+ 1
90	0·00200	500·0	1·1307	0·00200	0

Oktan (12, Fig. 2).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,665}{v - 1{\cdot}3024}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0·00703	142·2	1·3918	0·00744	+41
10	0·006125	163·3	1·4080	0·00630	+17
20	0·00538	185·9	1·4240	0·00547	+ 9
30	0·004785	209·0	1·4405	0·00482	+ 3
40	0·00428	233·6	1·4577	0·00428	0
50	0·003855	259·4	1·4754	0·00384	− 2

[1]) S. Young, loc. cit.
[2]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. 37, 217 (1880).

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
60	0·003495	286·1	1·4939	0·00347	— 3
70	0·00318	314·5	1·5127	0·00316	— 2
80	0·002905	344·2	1·5326	0·00289	— 2
90	0·00266	375·9	1·5532	0·00265	— 1
100	0·002445	409·0	1·5745	0·00244	— 1
110	0·002255	443·5	1·5975	0·00225	— 1
120	0·002075	481·9	1·6214	0·00208	0

Trimethyläthylen (13, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,387}{V - 0{\cdot}8473}; \quad v_0 = 1{\cdot}4599; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000\,565}{v - 1{\cdot}2369}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00254	393·7	1	0·00253	— 1
10	0·00231	432·9	1·0149	0·00231	0
20	0·002115	472·8	1·0306	0·00211	— 1
30	0·00194	515·5	1·0469	0·00194	0

Isopren (14, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,385}{V - 0{\cdot}8517}; \quad v_0 = 1{\cdot}4468; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000\,557}{v - 1{\cdot}2322}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·00260	384·6	1	0·00260	0
10	0·00236	423·7	1·0148	0·00236	0
20	0·002155	464·0	1·0301	0·00216	0
30	0·00198	505·1	1·0462	0·00198	0

Diallyl (15, Fig. 4)

$$\eta = \frac{0{\cdot}000\,377}{V - 0{\cdot}8894}; \quad v_0 = 1{\cdot}4138; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000\,533}{v - 1{\cdot}2574}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[4])	η ber.	Δ
0	0·00339	295·0	1	0·00341	+ 2
10	0·003035	329·5	1·0138	0·00303	— 1
20	0·00274	365·0	1·0270	0·00274	0
30	0·00249	401·6	1·0410	0·00249	0
40	0·00227	440·5	1·0556	0·00227	0
50	0·002075	481·9	1·0711	0·00207	— 1

[1]) S. Young, loc. cit.
[2]) Thorpe u. Jones, Journ. Chem. Soc. 63, 277 (1893).
[3]) Ebenda S. 278.
[4]) Zander, Lieb. Ann. 224, 94 (1884).

Propylchlorid (16, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000513}{V - 0.8822}; \quad v_0 = 1.0963; \quad \eta = \frac{0.000562}{v - 0.9671}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1]	η ber.	Δ
0	0.00436	229.4	1	0.00435	−1
10	0.00390	256.4	1.0137	0.00390	0
20	0.00352	284.1	1.0280	0.00352	0
30	0.00319	313.5	1.0430	0.00319	0
40	0.00291	343.6	1.0585	0.00291	0

Isopropylchlorid (17, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000490}{V - 0.8775}; \quad v_0 = 1.1333; \quad \eta = \frac{0.000555}{v - 0.9945}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1]	η ber.	Δ
0	0.00402	248.8	1	0.00400	−2
10	0.00358	279.3	1.0142	0.00358	0
20	0.00322	310.6	1.0294	0.00323	+1
30	0.002915	343.1	1.0457	0.00201	−1

Isobutylchlorid (18, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000518}{V - 0.9109}; \quad v_0 = 1.1169; \quad \eta = \frac{0.000579}{v - 1.0174}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2]	η ber.	Δ
0	0.005835	171.4	1	0.00581	−3
10	0.00514	194.6	1.0119	0.00513	−1
20	0.004565	219.1	1.0245	0.00456	−1
30	0.00408	245.1	1.0378	0.00408	0
40	0.003665	272.9	1.0519	0.00367	0
50	0.00332	301.2	1.0668	0.00332	0
60	0.003015	331.7	1.0827	0.00302	0

Allylchlorid (19, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000487}{V - 0.8802}; \quad v_0 = 1.0406; \quad \eta = \frac{0.000507}{v - 0.9159}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3]	η ber.	Δ
0	0.00406	246.3	1	0.00406	0
10	0.003645	274.4	1.0137	0.00365	0
20	0.003295	303.5	1.0281	0.00329	−1
30	0.00299	334.4	1.0431	0.00299	0
40	0.002735	365.6	1.0583	0.00273	−1

[1]) Zander, Lieb. Ann. **224**, 93 (1884).
[2]) Pierre u. Puchot, Ann. Chim. Phys. [4] **22**, 310 (1871).
[3]) Zander, Lieb. Ann. **224**, 93 (1884).

Methylenchlorid (20, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000636}{V - 0.8812}; \quad v_0 = 0.7258; \quad \eta = \frac{0.000462}{v - 0.6396}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0.00536	186.6	1	0.00535	−1
10	0.004805	208.1	1.0134	0.00481	0
20	0.004355	229.6	1.0272	0.00436	0
30	0.003965	252.2	1.0417	0.00396	−1
40	0.00363	275.5	1.0566	0.00363	0

Äthylenchlorid (21, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000695}{V - 0.9403}; \quad v_0 = 0.78075; \quad \eta = \frac{0.000543}{v - 0.7341}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0.01128	88.5	1	0.01186	+58
10	0.00961	104.1	1.0116	0.00975	+14
20	0.00833	120.0	1.0235	0.00835	+ 2
30	0.00730	137.0	1.0356	0.00729	− 1
40	0.006455	154.9	1.0481	0.00645	− 1
50	0.005765	173.5	1.0609	0.00576	− 1
60	0.00519	192.7	1.0742	0.00519	0
70	0.00470	212.8	1.0881	0.00470	0
80	0.00426	234.7	1.1025	0.00428	+ 2

Äthylidenchlorid (22, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0.000604}{V - 0.9030}; \quad v_0 = 0.8299; \quad \eta = \frac{0.000501}{v - 0.7495}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0.006215	160.9	1	0.00623	+1
10	0.00549	182.1	1.0130	0.00549	0
20	0.00490	204.1	1.0265	0.00489	−1
30	0.004405	227.0	1.0404	0.00440	−1
40	0.003985	250.9	1.0549	0.00398	−1
50	0.003625	275.9	1.0700	0.00362	−1

[1]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 195 (1880).
[2]) Ebenda S. 183.
[3]) Ebenda S. 186.

Chloroform (23, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000725}{V - 0{\cdot}8967}; \quad v_0 = 0{\cdot}65515; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000475}{v - 0{\cdot}5875}.$$

t°	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00700	142·9	1	0·00702	+ 2
10	0·00626	159·7	1.0125	0·00626	0
20	0·00564	177·3	1·0254	0·00563	− 1
30	0·00511	195·7	1·0387	0·00511	0
40	0·004655	214·8	1·0525	0·00465	− 1
50	0·00426	234·7	1·0668	0·00426	0
60	0·00390	256·4	1·0818	0·00392	+ 2

Tetrachlorkohlenstoff (24, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000475}{v - 0{\cdot}5782}.$$

t°	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·013465	74·3	0·6125	0·01385	+38
10	0·01133	88·2	0·6199	0·01139	+ 6
20	0·00969	103·2	0.6274	0·00965	− 4
30	0·008415	118·8	0·6350	0·00829	−13
40	0·00738	135·5	0·6428	0·00735	− 3
50	0·006535	153·0	0·6510	0·00653	− 1
60	0·005835	171·4	0·6594	0·00585	+ 1
70	0·00524	190·8	0·6683	0·00527	+ 3

Perchloräthylen (25, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000832}{V - 0{\cdot}9273}; \quad v_0 = 0{\cdot}6042; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000503}{v - 0{\cdot}5603}.$$

t°	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
1	0·01139	87·8	1	0·01144	+ 5
10	0·010035	99·7	1·0101	0·01005	+ 1
20	0·008925	112·0	1·0203	0·00895	+ 2
30	0·00803	124·5	1·0308	0·00804	+ 1
40	0·007265	137·6	1·0416	0·00727	0
50	0·00661	151·3	1·0529	0·00662	+ 1
60	0·00605	165·3	1·0648	0·00605	0
70	0·005565	179·7	1·0773	0·00555	− 2
80	0·00514	194·6	1·0903	0·00510	− 4
90	0·00475	210·5	1·1031	0·00473	− 2
100	0·00441	226·8	1·1160	0·00441	0
110	0·004105	243·6	1·1290	0·00412	+ 1
120	0·003825	261·4	1·1421	0·00387	+ 4

[1]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 197 (1880).
[2]) S. Young, loc. cit.
[3]) Pierre, Ann. Chim. Phys. **33**, 233 (1851).

Äthylbromid (26, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000588}{V - 0.8772}; \quad v_0 = 0.6788; \quad \eta = \frac{0.000399}{v - 0.5955}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00478	209·2	1	0·00479	+ 1
10	0·004315	231·7	1·0135	0·00431	− 1
20	0·00392	255·1	1·0275	0·00391	− 1
30	0·00357	280·1	1·0416	0·00358	+ 1

Propylbromid (27, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000615}{V - 0.9055}; \quad v_0 = 0.7228; \quad \eta = \frac{0.000445}{v - 0.6545}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00645	155·0	1	0·00651	+ 6
10	0·00575	173·9	1·0123	0·00576	+ 1
20	0·00517	193·4	1·0248	0·00516	− 1
30	0,00467	214·1	1·0376	0·00466	− 1
40	0·00425	235·3	1·0507	0·00424	− 1
50	0·003875	258·0	1·0643	0·00387	− 1
60	0·003555	281·3	1·0784	0·00356	0
70	0·003275	305·3	1·0931	0·00328	0

Isopropylbromid (28, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000592}{V - 0.9029}; \quad v_0 = 0.7465; \quad \eta = \frac{0.000442}{v - 0.6740}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·006045	165·4	1	0·00610	+ 5
10	0·00538	185·9	1·0127	0·00539	+ 1
20	0·00482	207·5	1·0258	0·00482	0
30	0·00435	229·9	1·0394	0·00434	− 1
40	0·00394	253·8	1·0534	0·00393	− 1
50	0·003585	278·9	1·0680	0·00359	0

[1]) Pierre, Ann. Chim. Phys. **15**, 369 (1845).
[2]) Zander, Lieb. Ann. **224**, 93 (1884).

Isobutylbromid (29, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000633}{V - 0{\cdot}9242}; \quad v_0 = 0{\cdot}8006; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000507}{v - 0{\cdot}7400}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·008235	121·4	1	0·00835	+11
10	0·00721	138·7	1·0116	0·00724	+ 3
20	0·00638	156·7	1·0235	0·00637	— 1
30	0·00569	175·7	1·0358	0·00567	— 2
40	0·005115	195·5	1·0485	0·00509	— 3
50	0·004625	216·2	1·0617	0·00460	— 3
60	0·00419	238·7	1·0754	0·00419	0
70	0·00382	261·8	1·0897	0·00382	0
80	0·003485	286·9	1·1045	0·00351	+ 2

Allylbromid (30, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000590}{V - 0{\cdot}9057}; \quad v_0 = 0{\cdot}6854; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000404}{v - 0{\cdot}6207}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00619	161·6	1	0·00626	+ 7
10	0·00552	181·2	1·0123	0·00553	+ 1
20	0·004955	201·8	1·0246	0·00496	0
30	0·00449	222·7	1·0371	0·00449	0
40	0·004095	244·2	1·0501	0·00409	— 1
50	0·00374	267·4	1·0635	0·00374	0
60	0·003435	291·1	1·0776	0·00343	— 1
70	0·00316	316·5	1·0926	0·00316	0

Acetylenbromid (34, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000890}{V - 0{\cdot}9280}; \quad v_0 = 0{\cdot}4351; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000387}{v - 0{\cdot}4037}.$$

t_0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·01230	81·3	1	0·01236	+ 6
10	0·01083	92·3	1·0101	0·01084	+ 1
20	0·009595	104·2	1·0205	0·00962	+ 2
30	0·00860	116·3	1·0313	0·00862	+ 2
40	0·00778	128·6	1·0424	0·00778	0
50	0·007075	141·3	1·0538	0·00707	— 1
60	0·00648	154·3	1·0653	0·00648	0
70	0·00596	167·8	1·0775	0·00595	— 1
80	0·00550	181·8	1·0899	0·00550	0
90	0·005095	196·5	1·1025	0·00510	0
100	0·004735	211·2	1·1154	0·00475	+ 1

[1]) Pierre u. Puchot Ann. Chim. Phys. **22**, 314 (1871).
[2]) Zander, Lieb. Ann. **224**, 93 (1884).
[3]) Weger, Lieb. Ann. **221**, 91 (1883).

Methyljodid (35, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0\cdot000\,664}{V - 0\cdot8880}; \quad v_0 = 0\cdot4284; \quad \eta = \frac{0\cdot000\,284}{v - 0\cdot3804}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·005945	168·2	1	0·00593	−2
10	0·00536	186·6	1·0118	0·00536	0
20	0·00487	205·3	1·0243	0·00487	0
30	0·00446	224·2	1·0372	0·00445	−1
40	0·00409	244·5	1·0505	0·00409	0

Äthyljodid (36, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0\cdot000\,689}{V - 0\cdot9048}; \quad v_0 = 0\cdot5052; \quad \eta = \frac{0\cdot000\,348}{v - 0\cdot4571}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00719	139·1	1	0·00724	+5
10	0·00645	155·0	1·0116	0·00645	0
20	0·00583	171·5	1·0233	0·00581	−2
30	0·00530	188·7	1·0352	0·00528	−2
40	0·00484	206·6	1·0474	0·00483	−1
50	0·00444	225·2	1·0600	0·00444	0
60	0·00409	244·5	1·0731	0·00409	0
70	0·00378	264·5	1·0868	0·00379	+1

Propyljodid (37, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0\cdot000\,702}{V - 0\cdot9263}; \quad v_0 = 0\cdot5610; \quad \eta = \frac{0\cdot000\,394}{v - 0\cdot5196}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00938	106·6	1	0·00952	+14
10	0·00827	120·9	1·0105	0·00834	+7
20	0·00737	135·7	1·0213	0·00739	+2
30	0·006615	151·2	1·0325	0·00661	−1
40	0·005985	167·1	1·0441	0·00596	−3
50	0·005435	184·0	1·0560	0·00541	−3
60	0·00497	201·2	1.0684	0·00494	−3
70	0·00456	219·3	1·0811	0·00453	−3
80	0·004195	238·4	1·0941	0·00418	−2
90	0·00387	258·4	1·1076	0·00387	0
100	0·00359	278·6	1·1214	0·00360	+1

[1]) Dobriner, Lieb. Ann. **243**, **31** (1888).

Isopropyljodid (38, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000697}{V - 0.9215}; \quad v_0 = 0.5735; \quad \eta = \frac{0.000400}{v - 0.5285}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1]	η ber.	Δ
0	0.008785	113.8	1	0.00888	+9
10	0.00775	129.0	1.0112	0.00777	+2
20	0.00690	144.9	1.0225	0.00690	0
30	0.00619	161.6	1.0344	0.00617	−2
40	0.00559	178.9	1.0464	0.00558	−1
50	0.00507	197.2	1.0590	0.00507	0
60	0.00463	216.0	1.0723	0.00462	−1
70	0.00424	235.8	1.0861	0.00423	−1
80	0.00389	257.1	1.1003	0.00390	+1

Isobutyljodid (39, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000701}{V - 0.9401}; \quad v_0 = 0.6119; \quad \eta = \frac{0.000429}{v - 0.5752}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2]	η ber.	Δ
0	0.011625	86.0	1	0.01170	+7
10	0.00996	100.4	1.0098	0.01006	+10
20	0.00870	114.9	1.0200	0.00876	+6
30	0.007715	129.6	1.0311	0.00770	−2
40	0.006905	144.8	1.0423	0.00686	−5
50	0.00622	160.8	1.0539	0.00616	−6
60	0.005635	177.5	1.0658	0.00558	−6
70	0.005135	194.7	1 0780	0.00508	−6
80	0.004695	213.0	1.0904	0.00466	−4
90	0.00430	232.6	1.1033	0.00430	0
100	0.00396	252.6	1.1166	0.00397	+1
110	0.00366	273.2	1.1303	0.00369	+3

Allyljodid (40, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000688}{V - 0.9269}; \quad v_0 = 0.5350; \quad \eta = \frac{0.000368}{v - 0.4958}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3]	η ber.	Δ
0	0.00930	107.5	1	0.00941	+11
10	0.00819	122.1	1.0106	0.00822	+3
20	0.007265	137.6	1.0214	0.00728	+1
30	0.006515	153.5	1.0325	0.00651	−1
40	0.005885	169.9	1.0438	0.00589	0
50	0.005345	187.1	1.0555	0.00535	0
60	0.004885	204.7	1.0677	0.00489	0

[1]) Brown, Proc. Roy. Soc. Lond. **26, 246** (1878).
[2]) Pierre und Puchot, Ann. Chim. Phys. **22, 318** (1871).
[3]) Zander, Lieb. Ann. **224, 93** (1884).

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V	η ber.	Δ
70	0·004475	223·5	1·0803	0·00449	+ 1
80	0·00412	242·7	1·0935	0·00413	+ 1
90	0·00381	262·5	1·1073	0·00381	0
100	0·00352	284·1	1·1218	0·00353	+ 1

Methylsulfid (41, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000473}{V - 0{\cdot}8660}; \quad v_0 = 1{\cdot}1492; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000544}{v - 0{\cdot}9952}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00354	282·5	1	0·00353	− 1
10	0·00321	311·5	1·0135	0·00321	0
20	0·00293	341·3	1·0276	0·00293	0
30	0·002685	372·4	1·0423	0·00268	− 1

Äthylsulfid (42, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000528}{V - 0{\cdot}9058}; \quad v_0 = 1{\cdot}1953; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000631}{v - 1{\cdot}0827}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00559	178·9	1	0·00560	+ 1
10	0·00496	201·6	1·0121	0·00497	+ 1
20	0·004445	225·2	1·0247	0·00444	− 1
30	0·00401	249·4	1·0377	0·00400	− 1
40	0·00363	275·5	1·0513	0·00363	0
50	0·00331	302·1	1·0653	0·00331	0
60	0·003035	329·5	1·0800	0·00303	− 1
70	0·00279	358·4	1·0953	0·00279	0
80	0·00257	389·1	1·1113	0·00257	0
90	0·00237	421·9	1·1281	0·00238	+ 1

Thiophen (43, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000580}{V - 0{\cdot}9338}; \quad v_0 = 0{\cdot}9189; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000533}{v - 0{\cdot}8581}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·00871	114·8	1	0·00876	+ 5
10	0·00752	133·0	1·0108	0·00753	+ 1
20	0·00659	151·7	1·0219	0·00658	− 1
30	0·00583	171·5	1·0334	0·00582	− 1
40	0·00520	192·3	1·0453	0·00520	0
50	0·00468	213·7	1·0576	0·00468	0
60	0·00424	235·8	1·0703	0·00425	+ 1
70	0·003855	259·4	1·0835	0·00387	+ 1
80	0·00350	285·7	1·0972	0·00355	+ 5

[1]) Thorpe und Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 287 (1893).
[2]) Pierre, Ann. Chim. Phys. **33**, 216 (1851).
[3]) Schiff, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 1605 (1885).

Schwefelkohlenstoff (44, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000608}{V - 0{\cdot}8582}; \quad v_0 = 0{\cdot}7739; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000471}{v - 0{\cdot}6642}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·004295	232·8	1	0·00429	−1
10	0·00396	252·5	1·0116	0·00396	0
20	0·00367	272·5	1·0236	0·00368	+1
30	0·00342	292·4	1·0360	0·00342	0
40	0·00319	313·5	1·0489	0·00319	0

Aceton (45, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000491}{V - 0{\cdot}8757}; \quad v_0 = 1{\cdot}2216; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000600}{v - 1{\cdot}0698}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00394	253·8	1	0·00395	+1
10	0·00356	280·9	1·0138	0·00356	0
20	0·003225	310·1	1·0283	0·00322	−1
30	0·00293	341·3	1·0433	0·00293	0
40	0·00268	373·1	1·0589	0·00268	0
50	0·002455	407·3	1·0752	0·00246	0

Methyläthylketon (46, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000493}{V - 0{\cdot}9086}; \quad v_0 = 1{\cdot}2054; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000594}{v - 1{\cdot}0952}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·005385	185·7	1	0·00539	0
10	0·00475	210·5	1·0122	0·00476	+1
20	0·00423	236·4	1·0250	0·00424	+1
30	0·003795	263·5	1·0385	0·00380	0
40	0·003425	292·0	1·0525	0·00343	0
50	0·00311	321·5	1·0671	0·00311	0
60	0·002845	352·1	1·0822	0·00284	−1
70	0·00260	384·6	1·0977	0·00261	+1
80	0·002395	417·5	1·1138	0·00240	0

---

[1]) Thorpe, Journ. Chem. Soc. **37**, 365 (1880).
[2]) Ebenda S. 213.
[3]) Thorpe und Jones, Journ. Chem. Soc. **63**, 283 (1893).

Diäthylketon (47, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000506}{V - 0{\cdot}9154}; \quad v_0 = 1{\cdot}1998; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000607}{v - 1{\cdot}0983}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·00595	168·1	1	0·00598	+3
10	0·00525	190·5	1·0117	0·00526	+1
20	0·004655	214·8	1·0239	0·00466	0
30	0·004195	238·4	1·0364	0·00418	−2
40	0·003795	263·5	1·0494	0·00378	−2
50	0·003445	290·7	1·0628	0·00343	−2
60	0·00315	317·5	1·0767	0·00314	−1
70	0·00289	346·0	1·0911	0·00288	−1
80	0·002655	376·6	1·1060	0·00266	0
90	0·00245	408·2	1·1214	0·00246	+1
100	0·00226	442·5	1·1374	0·00228	+2

Methylpropylketon (48, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000507}{V - 0{\cdot}9228}; \quad v_0 = 1{\cdot}2110; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000614}{v - 1{\cdot}1175}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00644	155·3	1	0·00657	+13
10	0·00565	177·0	1·0115	0·00572	+7
20	0·00501	199·6	1·0235	0·00504	+3
30	0·004485	223·0	1·0359	0·00448	−1
40	0·00404	247·5	1·0487	0·00403	−1
50	0·00366	273·2	1·0620	0·00364	−2
60	0·003335	299·7	1·0757	0·00332	−2
70	0·00305	327·9	1·0899	0·00303	−2
80	0·00280	357·1	1·1046	0·00279	−1
90	0·00258	387·6	1·1197	0·00257	−1
100	0·00238	420·2	1·1353	0·00239	+1

Acetaldehyd (49, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000436}{V - 0{\cdot}8368}; \quad v_0 = 1{\cdot}2487; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000544}{v - 1{\cdot}0449}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·00267	374·5	1	0·00267	0
10	0·002435	410·7	1·0162	0·00243	−1
20	0·002215	451·5	1·0337	0·00221	−1

[1]) Thorpe und Jones, Journ. Chem. Soc. 63, 285 (1893).
[2]) Ebenda S. 284.
[3]) Kopp, Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1847/48, S. 66.

Diäthyläther (50, Fig. 2; 1, Fig. 11).

Die Beobachtungen von Thorpe und Rodger samt den Beobachtungen Heydweillers lassen sich durch die Formel:

$$\eta = \frac{0{\cdot}000571}{v - 1{\cdot}1585} \quad \text{darstellen.}$$

$t°$	η		$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0·00286	*Thorpe* und *Rodger*	350	1·3583	0·00286	0
10	0·002585		387	1·3797	0·00258	−1
20	0·002345		426	1·4016	0·00235	0
30	0·00212		472	1·4247	0·00214	+2
47·1	0·001839	*Heydweiller*	544	1·4673	0·00185	+1
47·1	0·001857		539	1·4673	0·00185	−1
47·2	0·001870		535	1·4678	0·00185	−2
63·5	0·001626		615	1·5131	0·00161	−2
63·8	0·001610		621	1·5142	0·00161	0
78·5	0·001428		700	1·5603	0·00142	−1
78·5	0·001413		708	1·5603	0·00142	+1
78·7	0·001413		708	1·5610	0·00142	+1
99·2	0·001181		847	1·6367	0·00119	+1
100·4	0·001177		850	1·6412	0·00118	0

Methylpropyläther (51, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000405}{V - 0{\cdot}8683}; \quad v_0 = 1{\cdot}3387; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000542}{v - 1{\cdot}1624}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00307	325·7	1·	0·00308	+1
10	0·00277	361·0	1·0146	0·00277	0
20	0·002515	397·6	1·0297	0·00251	−1
30	0·00228	438·6	1·0457	0·00228	0

[1]) In dieser Kolumne sind die ersten vier Zahlen unmittelbar den Youngschen Tabellen entnommen; die übrigen sind von mir nach diesen Tabellen mit Hilfe einer sehr genauen, noch nicht publizierten Formel berechnet worden. Übrigens führt die einfache lineare Interpolation der Youngschen Daten zu Zahlen, die sich nicht sehr stark von den oben erwähnten unterscheiden, wie es aus folgender Vergleichung ersichtlich ist:

$t°$	v nach der Formel	v mittels linearer Interpolation
47·1	1·4673	1·4704
47·2	1·4678	1·4707
63·5	1·5131	1·5122
63·8	1·5142	1·5130
78·5	1·5603	1·5574
78·7	1·5610	1·5580
99·2	1·6367	1·6343
100·4	1·6412	1·6398

[2]) Dobriner, Lieb. Ann. **243**, 20 (1888).

Äthylpropyläther (52, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000435}{V - 0{\cdot}8904}; \quad v_0 = 1{\cdot}3256; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000577}{v - 1{\cdot}1803}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1])	η ber.	Δ
0	0·003965	252·2	1	0·00397	0
10	0·00354	282·5	1·0134	0·00354	0
20	0·003175	315·5	1·0274	0·00318	0
30	0·002865	349·7	1·0421	0·00287	0
40	0·00260	384·6	1·0576	0·00260	0
50	0·00237	421·9	1·0741	0·00237	0
60	0·002165	461·9	1·0918	0·00216	−1

Dipropyläther (53, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000465}{V - 0{\cdot}9153}; \quad v_0 = 1{\cdot}3103; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000609}{v - 1{\cdot}1993}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00540	185·2	1	0·00549	+9
10	0·00474	211·0	1·0125	0·00478	+4
20	0·00420	238·1	1·0257	0·00421	+1
30	0·00375	266·7	1·0396	0·00374	−1
40	0·003375	296·3	1·0540	0·00335	−3
50	0·003045	328·4	1·0688	0·00303	−2
60	0·00277	361·0	1·0838	0·00276	−1
70	0·00252	396·8	1·0993	0·00253	+1
80	0·00231	432·9	1·1152	0·00233	+2

Methylisobutyläther (54, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000437}{V - 0{\cdot}8853}; \quad v_0 = 1{\cdot}3321; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000582}{v - 1{\cdot}1793}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·00381	262·5	1	0·00381	0
10	0·00340	294·1	1·0138	0·00340	0
20	0·003065	326·3	1·0282	0·00306	−1
30	0·00277	361·0	1·0432	0·00277	0
40	0·00252	396·8	1·0589	0·00252	0
50	0·00230	434·8	1·0753	0·00230	0

[1]) Dobriner, Lieb. Ann. **243**, 20 (1888).
[2]) Zander, Lieb. Ann. **224**, 93 (1884).
[3]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. **A 189**, 84 (1897).

Äthylisobutyläther (55, Fig. 5).

$$\eta = \frac{0.000454}{V - 0.9065}; \quad v_0 = 1.3255; \quad \eta = \frac{0.000602}{v - 1.2016}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[1]	η ber.	Δ
0	0.00482	207.5	1	0.00486	+4
10	0.00425	235.3	1.0132	0.00425	0
20	0.003785	264.2	1.0269	0.00377	−2
30	0.00339	295.0	1.0411	0.00337	−2
40	0.003045	328.4	1.0559	0.00304	−1
50	0.002765	361.7	1.0713	0.00275	−2
60	0.00251	398.4	1.0875	0.00251	0
70	0.00229	436.7	1.1044	0.00229	0
80	0.002105	475.0	1.1222	0.00210	−1

Methylformiat (56, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0.000543}{v - 0.8703}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[2]	η ber.	Δ
0	0.00429	233.1	0.9968	0.00429	0
10	0.00384	260.4	1.0112	0.00385	+1
20	0.00347	288.2	1.0262	0.00348	+1
30	0.00317	315.5	1.0419	0.00316	−1

Äthylformiat (57, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0.000567}{v - 0.9429}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[2]	η ber.	Δ
0	0.00505	198.0	1.0548	0.00507	+2
10	0.00448	223.2	1.0700	0.00446	−2
20	0.00402	248.8	1.0839	0.00402	0
30	0.00362	276.2	1.0996	0.00362	0
40	0.00328	304.9	1.1157	0.00328	0
50	0.002995	333.9	1.1329	0.00298	−2

[1]) Thorpe und Rodger, Phil. Trans. A 189, 86 (1897).

[2]) S. Young, loc. cit.

Propylformiat (58, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0.000576}{v - 0.9929}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0.00668	149.7	1.0768	0.00686	+18
10	0.00584	171.2	1.0902	0.00592	+ 8
20	0.00516	193.8	1.1040	0.00518	+ 2
30	0.00459	217.9	1.1182	0.00460	+ 1
40	0.00411	243.3	1.1329	0.00411	0
50	0.00371	269.5	1.1484	0.00370	— 1
60	0.003365	297.2	1.1644	0.00336	— 1
70	0.003065	326.2	1.1812	0.00306	— 1
80	0.00280	357.1	1.1989	0.00280	0

Methylacetat (59, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0.000534}{v - 0.9308}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0.00478	209.2	1.0424	0.00478	0
10	0.00425	235.3	1.0565	0.00425	0
20	0.00381	262.5	1.0709	0.00381	0
30	0.00344	290.7	1.0860	0.00344	0
40	0.00312	320.5	1.1019	0.00312	0
50	0.00284	352.1	1.1187	0.00284	0

Äthylacetat (60, Fig. 3; 2, Fig. 11).

Die Beobachtungen von Thorpe und Rodger samt den Beobachtungen Heydweillers lassen sich durch die Formel:

$$\eta = \frac{0.000568}{v - 0.9835}$$

reproduzieren.

t^0	η		$\frac{1}{\eta}$	v[1])	η ber.	Δ
0	0.00578	*Thorpe* und *Rodger*	173.0	1.0818	0.00578	0
10	0.00507		197.2	1.0959	0.00505	— 2
20	0.00449		222.7	1.1105	0.00447	— 2
30	0.00401		249.4	1.1255	0.00400	— 1
40	0.00360		277.8	1.1413	0.00360	0
50	0.00326		306.7	1.1579	0.00326	0
60	0.002965		337.3	1.1753	0.00296	— 1
70	0.00270		370.4	1.1939	0.00270	0

[1]) S. Young, loc. cit.

$t°$	η		$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
77·7	0·002515	*Heydweiller*	397·6	1·2085[1]	0·00252	0
99·6	0·002090		478·5	1·2535	0·00210	+1
128·0	0·001678		596·0	1·3223	0·00168	0
151·9	0·001387		721·0	1·3936	0·00138	−1
163·7	0·001261		793·0	1·4361	0·00126	0
163·8	0·001247		801·9	1·4364	0·00125	0
183·0	0·001063		940·7	1·5179	0·00106	0

Propylacetat (61, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000532}{V - 0{\cdot}9325}; \quad v_0 = 1{\cdot}0987\,^{2)}; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000585}{v - 1{\cdot}0245}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00770	129·9	1	0·00788	+18
10	0·006655	150·3	1·0120	0·00669	+3
20	0·00581	172·1	1·0242	0·00580	−1
30	0·00511	195·7	1·0366	0·00511	0
40	0·00455	219·8	1·0496	0·00454	−1
50	0·00408	245·1	1·0631	0·00407	−1
60	0·003675	272·1	1·0772	0·00368	0
70	0·003335	299·7	1·0922	0·00333	−1
80	0·003035	329·5	1·1080	0·00303	−1
90	0·00276	362·3	1·1253	0·00276	0
100	0·00250	400·0	1·1429	0·00253	+3

Methylpropionat (62, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000562}{v - 0{\cdot}9692}.$$

$t°$	η	$\frac{1}{\eta}$	v[2])	η ber.	Δ
0	0·00582	171·8	1·0653	0·00585	+3
10	0·00512	195·3	1·0790	0·00512	0
20	0·00454	220·3	1·0928	0·00455	+1
30	0·00408	245·1	1·1072	0·00407	−1
40	0·00368	271·7	1·1221	0·00368	0
50	0·00334	299·4	1·1377	0·00334	0
60	0·00304	328·9	1·1541	0·00304	0
70	0·002775	360·4	1·1713	0·00278	0

[1]) Diese Zahl und die folgenden sind aus den Youngschen Daten mittels linearer Interpolation abgeleitet.

[2]) S. Young, loc. cit.

Äthylpropionat (63, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000540}{V - 0{\cdot}9226}; \quad v_0 = 1{\cdot}0960^{1)}; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000592}{v - 1{\cdot}0112}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[2])	η ber.	Δ
0	0·00693	144·3	1	0·00698	+5
10	0·00604	165·6	1·0122	0·00603	−1
20	0·00532	188·0	1·0246	0·00529	−3
30	0·00472	211·9	1·0376	0·00470	−2
40	0·004225	236·7	1·0510	0·00421	−2
50	0·003805	261·8	1·0640	0·00382	+1
60	0·00345	289·9	1·0796	0·00344	−1
70	0·003135	319·0	1·0949	0·00313	−1
80	0·00286	349·7	1·1109	0·00287	+1
90	0·00262	381·7	1·1277	0·00263	+1

Methylbutyrat (64, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000543}{V - 0{\cdot}9297}; \quad v_0 = 1{\cdot}0869^{1)}; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000590}{v - 1{\cdot}0105}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[3])	η ber.	Δ
0	0·00759	131·8	1	0·00772	+13
10	0·00657	152·2	1·0116	0·00663	+6
20	0·00575	173·9	1·0236	0·00578	+3
30	0·00508	196·9	1·0363	0·00509	+1
40	0·00453	220·8	1·0504	0·00450	−3
50	0·00407	245·7	1·0632	0·00407	0
60	0·003675	272·1	1·0776	0·00367	−1
70	0·00334	299·4	1·0925	0·00334	0
80	0·00304	328·9	1·1082	0·00304	0
90	0·00278	359·7	1·1245	0·00279	+1
100	0·00256	390·6	1·1415	0·00256	0

Methylisobutyrat (65, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000535}{V - 0{\cdot}9207}; \quad v_0 = 1{\cdot}0973^{1)}; \quad \eta = \frac{0{\cdot}000587}{v - 1{\cdot}0103}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V[4])	η ber.	Δ
0	0·006725	148·7	1	0·00675	+2
10	0·00587	170·4	1·0122	0·00585	−2
20	0·00518	193·1	1·0247	0·00515	−3

[1]) S. Young, loc. cit.
[2]) Elsässer, Lieb. Ann. **218**, 317 (1883).
[3]) Ebenda S. 314.
[4]) Ebenda S. 332.

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V	η ber.	Δ
30	0·00461	216·9	1·0375	0·00458	− 3
40	0·00413	242·1	1·0507	0·00412	− 1
50	0·00372	268·8	1·0646	0·00372	0
60	0·003375	296·3	1·0793	0·00337	− 1
70	0·00307	325·7	1·0948	0·00307	0
80	0·00280	357·1	1·1114	0·00281	+ 1
90	0·00256	390·6	1·1291	0·00257	+ 1

Benzol (66, Fig. 3; 3, Fig. 11).

a) Die Beobachtungen von Thorpe und Rodger lassen sich durch die Formel:

$$\eta = \frac{0{\cdot}000581}{v - 1{\cdot}0476}$$

reproduzieren.

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v [1]	η ber.	Δ
10	0·00759	131·8	1·1242	0·00759	0
20	0·00649	154·1	1·1377	0·00645	− 4
30	0·00562	177·9	1·1514	0·00560	− 2
40	0·00492	203·3	1·1661	0·00490	− 2
50	0·00437	228·8	1·1812	0·00435	− 2
60	0·003905	256·1	1·1966	0·00390	− 1
70	0·00351	284·9	1·2124	0·00353	+ 2
80	0·00327	305·8	1·2278	0·00322	− 5

b) Die Beobachtungen von Heydweiller (oberhalb des Siedepunkts) lassen sich durch die Formel:

$$\eta = \frac{0{\cdot}000500}{v - 1{\cdot}0703}$$

darstellen.

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v [2]	η ber.	Δ
78·4	0·003185	314·0	1·2253	0·00323	+ 4
78·8	0·003177	314·8	1·2260	0·00321	+ 3
99·8	0·002632	379·9	1·2611	0·00262	− 1
100·5	0·002606	383·7	1·2624	0·00260	− 1
131·5	0·001978	505·6	1·3248	0·00196	− 2
131·8	0·001981	504·8	1·3255	0·00196	− 2
131·9	0·001970	507·6	1·3257	0·00196	− 1
161·4	0·001546	646·8	1·3957	0·00154	− 1
185·2	0·001267	789·3	1·4645	0·00127	0
185·7	0·001254	797·4	1·4661	0·00126	+ 1

[1]) S. Young, loc. cit.

[2]) Aus Youngschen Daten mittels linearer Interpolation hergeleitet.

Toluol (67, Fig. 6).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000513}{V_* - 0{\cdot}9512}\,^{1)};\quad \eta = \frac{0{\cdot}000570}{v - 1{\cdot}0575}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V_* [1])	η ber.	Δ
0	0·007685	130·1	1·0174	0·00775	+ 6
10	0·006675	149·8	1·0280	0·00668	0
20	0·00586	170·6	1·0392	0·00583	− 3
30	0·00520	192·3	1·0504	0·00517	− 3
40	0·00466	214·6	1·0620	0·00463	− 3
50	0·004195	238·7	1·0738	0·00418	− 2
60	0·00381	262·5	1·0864	0·00379	− 2
70	0·003475	287·8	1·0992	0·00347	− 1
80	0·00318	314·5	1·1127	0·00318	0
90	0·002915	343·1	1·1262	0·00293	+ 1
100	0·002695	371·1	1·1401	0·00272	+ 2

Äthylbenzol (68, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000507}{V - 0{\cdot}9427};\quad v_0 = 1{\cdot}1324;\quad \eta = \frac{0{\cdot}000574}{v - 1{\cdot}0675}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V [2])	η ber.	Δ
0	0·00874	114·4	1	0·00885	+11
10	0·00758	131·9	1·0089	0·00766	+ 8
20	0·006665	150·0	1·0182	0·00671	+ 4
30	0·00592	168·9	1·0281	0·00594	+ 2
40	0·00529	189·0	1.0384	0·00530	+ 1
50	0·00477	209·6	1·0492	0·00476	− 1
60	0·00432	231·5	1·0604	0·00431	− 1
70	0·00394	253·8	1·0721	0·00392	− 2
80	0·00360	277·8	1·0842	0·00358	− 2
90	0·003305	302·6	1·0967	0·00329	− 2
100	0·003045	328·4	1·1097	0·00304	− 1
110	0·002815	355·3	1·1230	0·00281	− 1
120	0·00262	381·7	1·1367	0·00261	− 1
130	0·002435	410·7	1·1508	0·00244	0

Orthoxylol (69, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000519}{V - 0{\cdot}9555};\quad v_0 = 1{\cdot}1197;\quad \eta = \frac{0{\cdot}000581}{v - 1{\cdot}0699}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V [3])	η ber.	Δ
0	0·011025	90·7	1	0·01166	+63
10	0·00934	107·1	1·0093	0·00965	+31

[1]) V_* bedeutet hier das Volumen in bezug auf Volumen des Benzols bei 0° [Louguinine, Ann. Chim. Phys. **11**, 468 (1867)]. Das spezifische Volumen des Benzols bei 0° ist gleich 1·1117 angenommen.

[2]) Weger, Lieb. Ann. **221**, 91 (1883).

[3]) Pinette, Lieb. Ann. **243**, 62 (1888).

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V	η ber.	Δ
20	0·00807	123·9	1·0189	0·00819	+12
30	0·007055	141·7	1·0288	0·00708	+ 2
40	0.00623	160·5	1·0389	0·00622	− 1
50	0·005555	180·0	1·0494	0·00553	− 3
60	0·004995	200·2	1·0602	0·00496	− 4
70	0·004525	221·0	1·0714	0·00448	− 5
80	0·00411	243·3	1·0829	0·00407	− 4
90	0·00376	266·0	1·0947	0·00373	− 3
100	0·003455	289·9	1·1069	0·00343	− 3
110	0·00318	314·5	1·1195	0·00317	− 1
120	0·00294	340·1	1·1325	0·00293	− 1
130	0·00273	366·3	1·1459	0·00273	0
140	0·00254	393·7	1·1598	0·00254	0

Methaxylol (70, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000495}{V - 0{\cdot}9388};\quad v_0 = 1{\cdot}1350;\quad \eta = \frac{0{\cdot}000562}{v - 1{\cdot}0655}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V [1]	η ber.	Δ
0	0·00802	124·7	1	0·00809	+7
10	0·006975	143·4	1·0096	0·00699	+1
20	0·00615	162·6	1·0194	0·00614	−1
30	0·00547	182·8	1·0295	0·00546	−1
40	0·00491	203·7	1·0398	0·00490	−1
50	0·004445	225·0	1·0505	0·00443	−2
60	0·00404	247·5	1·0615	0·00403	−1
70	0·00369	271·0	1·0730	0·00369	0
80	0·00339	295·0	1·0848	0·00339	0
90	0·00313	319·5	1·0971	0·00313	0
100	0·00289	346·0	1·1098	0·00289	0
110	0·00269	371·7	1·1230	0·00269	0
120	0·00250	400·0	1·1368	0·00250	0
130	0·00233	429·2	1·1512	0·00233	0

Paraxylol (71, Fig. 4).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000483}{V - 0{\cdot}9454};\quad v_0 = 1{\cdot}1364;\quad \eta = \frac{0{\cdot}000549}{v - 1{\cdot}0744}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V [1]	η ber.	Δ
0	fest	fest	1	—	—
10	0·00735	136·1	1·0098	0·00750	+15
20	0·006435	155·4	1·0198	0·00649	+ 5
30	0·005695	175·7	1·0300	0·00571	+ 1
40	0·005085	196·7	1·0406	0·00507	− 2
50	0·004575	218·6	1·0513	0·00456	− 2
60	0·00412	242·7	1·0625	0·00412	0

[1]) Pinette, Lieb. Ann. **243**, 62 (1888).

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	V	η ber.	Δ
70	0·00377	265·3	1·0740	0·00376	— 1
80	0·00345	289·9	1·0859	0·00344	— 1
90	0·00317	315·5	1·0982	0·00316	— 1
100	0·00292	342·5	1·1110	0·00292	0
110	0·00270	370·4	1·1243	0·00270	0
120	0·002505	399·2	1·1381	0·00251	0
130	0·00233	429.2	1·1525	0·00233	0

Essigsäure (75, Fig. 3).

$$\eta = \frac{0{\cdot}000638}{v - 0{\cdot}9015}.$$

t^0	η	$\frac{1}{\eta}$	v[1]	η ber.	Δ
20	0·01219	82·0	0·9532	0·01234	+15
30	0·01036	96·5	0·9623	0·01049	+13
40	0·00901	111·0	0·9724	0·00900	— 1
50	0·00791	126·4	0·9828	0·00785	— 6
60	0·00700	142·8	0·9940	0·00690	—10
70	0·00625	160·0	1·0052	0·00615	—10
80	0·00560	178·6	1·0168	0·00553	— 7
90	0·00505	198·0	1·0290	0·00500	— 5
100	0·004575	218·6	1·0418	0·00455	— 3
110	0·004165	240·1	1·0545	0·00417	0

Hier endigt sich die Übersicht der von Thorpe und Rodger untersuchten Stoffe, welche von mir zu den „dem Gesetze $\eta(v-\omega)=c$ folgenden“ zugerechnet wurden. Der Leser sieht, dass die Abweichungen von diesem Gesetze hier überhaupt recht gering sind; nur in seltenen Fällen übertreffen sie 1 % und werden erst dann beträchtlicher, wenn die Verringerung des spezifischen Volumens der Flüssigkeit einen gewissen Grad erreicht. Ausführlicher wird dieses in § 13 besprochen werden.

§ 10. Prüfung des Gesetzes auf Grund der die Abhängigkeit der innern Reibung vom Drucke betreffenden Beobachtungen.

Vorher wurde das Gesetz $\eta(v-\omega)=c$ ausschliesslich auf Grund einer Untersuchung derjenigen Veränderungen geprüft, die sich an der Grösse der innern Reibung der Flüssigkeit bei der Änderung der Temperatur derselben wahrnehmen lassen.

Man kann aber auch den Einfluss des sich ändernden äussern Drucks in Betracht ziehen. In der Literatur finden sich die entsprechenden Beobachtungen für 4 Flüssigkeiten vor, nämlich für das Wasser, die Kohlensäure, den Äther und das Benzol.

[1]) S. Young, loc. cit.

Wie es schon erwähnt worden ist (S. 646), weist das Wasser eine schroffe Eigentümlichkeit auf: bei Temperaturen unter 32° vermindert sich die innere Reibung beim Steigen des Drucks, d. h. mit der Verringerung des spezifischen Volumens. Dieses steht in radikalem Widerspruche zu der Formel $\eta(v-\omega)=c$, welche eine Vergrösserung der Viskosität bei der Verringerung des Volumens verlangt.

Für die flüssige und die gasförmige Kohlensäure, bei 1·8 nicht übertreffenden spezifischen Volumina, bestätigt sich annähernd die Formel:

$$\eta = \frac{0{\cdot}00039}{v - 0{\cdot}754}.$$

Folgende Tabellen, welche analog den Tabellen des vorangehenden Paragraphen konstruiert sind, enthalten unter der Aufschrift η die von Philipps[1]) gefundenen Werte des Koeffizienten der innern Reibung für die Kohlensäure; die erste Kolumne enthält die Drucke p, bei denen die Beobachtungen ausgeführt wurden (in Atmosphären). Philipps machte seine Experimente bei fünf verschiedenen Temperatur: 20, 30, 32, 35 und 40°. Jeder Temperatur entspricht hier eine besondere Tabelle.

Die Beobachtungen von Warburg und v. Babo[2]), welche nur schwach mit denjenigen von Philipps übereinstimmen und, wie es scheint, nicht genügend genau sind (unter anderem infolge einer Bei-

Temperatur 20°.

p	η	$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
83	0·000823	1215	1·198	0·00088	+ 6
72	0·000771	1297	1·232	0·00082	+ 5
59	0·000697	1435	1·302	0·00071	+ 1

Temperatur 30°.

p	η	$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
110·5	0·000770	1299	1·259	0·00077	0
104	0·000733	1364	1·280	0·00074	+ 1
96	0·000693	1443	1·316	0·00069	0
90	0·000643	1555	1·346	0·00066	+ 2
82	0·000592	1689	1·397	0·00061	+ 2
80	0·000565	1770	1·416	0·00059	+ 2
76	0·000529	1890	1·471	0·00054	+ 1
74	0·000495	2020	1·506	0·00052	+ 2
73	0·000478	2092	1·531	0·00050	+ 2
72	0·000458	2183	1·575	0·00048	+ 2

[1]) Proc. Roy. Soc. **87 A, 56** (1912).

[2]) Wied. Ann. **17, 390** (1882).

Temperatur 32°.

p	η	$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
120	0·000788	1269	1·266	0·00076	− 3
112	0·000741	1350	1·287	0·00073	− 1
104	0·000695	1439	1·316	0·00069	− 1
93	0·000627	1595	1·372	0·00063	0
87	0·000586	1706	1·429	0·00058	− 1
84	0·000560	1786	1·466	0·00055	− 1
80	0·000528	1894	1·527	0·00050	− 3
76	0·000448	2232	1·675	0·00042	− 3

Temperatur 35°.

p	η	$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
114·5	0·000693	1443	1·325	0·00068	− 1
109	0·000660	1515	1·350	0·00065	− 1
96	0·000586	1706	1·437	0·00057	− 2
88	0·000511	1957	1·531	0·00050	− 1
85	0·000456	2193	1·597	0·00046	0

Temperatur 40°.

p	η	$\frac{1}{\eta}$	v	η ber.	Δ
112	0·000571	1751	1·431	0·00058	+ 1
108	0·000540	1852	1·466	0·00055	+ 1
100	0·000483	2070	1·572	0·00048	0
94	0·000414	2415	1·718	0·00040	− 1

mischung von Luft zu der Kohlensäure), werden hier von mir nicht berücksichtigt.

Die innere Reibung des Äthers und Benzols unter verschiedenen Drucken wurde von Warburg und Sachs[1]) untersucht. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen werden durch die Formel:

$$\eta = \eta_1 (1 + \alpha \pi)$$

ausgedrückt, wo η_1 die Viskosität der Flüssigkeit unter Atmosphärendruck ist, η die Viskosität unter einem Drucke, welcher den Atmosphärendruck um π kg/qcm übertrifft, α ein konstanter Koeffizient, gleich 0·000730 für Äther, 0·000930 für Benzol (alle Daten beziehen sich auf die Temperatur 20°). Wird der Überdruck π nicht in kg/qcm, sondern in Atmosphären ausgedrückt, so erhalten wir:

$$\text{für Äther} \quad \alpha = 0{\cdot}000754,$$
$$\text{für Benzol} \quad \alpha = 0{\cdot}000961.$$

[1]) Wied. Ann. 22, 518 (1884).

Andererseits kann man das spezifische Volumen v der Flüssigkeit unter dem Drucke von $(\pi + 1)$ Atmosphären durch die Formel:

$$v = v_1(1 - \beta\pi)$$

oder:

$$v = v_1 - v_1\beta\pi$$

ausdrücken, wo v_1 das spezifische Volumen unter Atmosphärendruck, β der Kompressibilitätskoeffizient ist.

Wenn das Gesetz $\eta(v - \omega) = c$ richtig ist, so müssen wir haben:

$$\eta(v - \omega) = \eta_1(v_1 - \omega)$$

oder:

$$\eta_1(1 + \alpha\pi)(v_1 - v_1\beta\pi - \omega) = \eta_1(v_1 - \omega)$$

bei jeglichem π.

Nach einfachen Rechnungen, indem wir das kleine Glied zweiter Ordnung $v_1\alpha\beta\pi$ gegen die Glieder erster Ordnung vernachlässigen, erhalten wir:

$$-v_1\beta + v_1\alpha - \omega\alpha = 0$$

oder:

$$v_1(\alpha - \beta) = \omega\alpha. \tag{3}$$

Es ist leicht zu prüfen, ob solch eine Beziehung stattfindet. In der nächstfolgenden Tabelle sind alle numerischen Daten zusammengefasst, die zur Prüfung in dem Falle von Äther und Benzol bei 20° nötig sind:

	Äther	Benzol
α	0·000754	0·000961
β	0·000176 [1]	0·000094 [2]
$\alpha - \beta$	0·000578	0·000867
v_1	1·4016	1·1377
ω	1·1585	1·0476
$v_1(\alpha - \beta)$	0·000810	0·000986
$\omega\alpha$	0·000874	0·001007

Das erhaltene Zusammenfallen der Werte von $v_1(\alpha - \beta)$ und $\omega\alpha$ kann man befriedigend nennen, wenn man die verschiedenen Vereinfachungen, welche im vorhergehenden gemacht worden sind, und ebenfalls die geringe Genauigkeit der Experimente von Warburg und Sachs (worüber sie sich auf S. 520 der zitierten Arbeit äussern) berücksichtigt.

§ 11. Beziehung zwischen ω, v_1, β und α.

Die Beziehung (3) kann anders in folgender ziemlich symmetrischen Form niedergeschrieben werden:

[1] Landolt-Börnstein, 4. Aufl., 61.

[2] Ist durch Interpolation aus den Daten von Amagat, Landolt-Börnstein 59, gefunden.

$$\frac{\omega}{v_1} + \frac{\beta}{\alpha} = 1,$$

d. h. das Verhältnis der Konstanten ω zum spezifischen Flüssigkeitsvolumen unter normalem Drucke, mit dem Verhältnis des Kompressibilitätskoeffizienten zum Druckkoeffizienten der Viskosität addiert, gibt in der Summe 1 (wobei die veränderlichen Grössen sich auf eine und dieselbe Temperatur beziehen)[1].

§ 12. Die Bedeutung der Konstanten ω und c.

Nach der Prüfung des Gesetzes $\eta(v-\omega) = c$ gehe ich zur Erklärung des physikalischen Sinnes der in demselben figurierenden Konstanten ω und c.

Indem wir in der Formel:

$$\eta = \frac{c}{v-\omega}$$

$v = \omega$ annehmen, erhalten wir $\eta = \infty$; da praktisch die innere Reibung der Flüssigkeit bei dem Erstarren derselben unendlich gross wird, so könnte es den Anschein haben, dass ω dasjenige spezifische Volumen ist, welches dem Stoffe nach der Erstarrung desselben eigen ist. Es stellt sich aber heraus, dass der Wert der Konstanten ω eine Zwischen-

---

[1]) Man kann eine allgemeinere Formel ableiten. Nehmen wir an, dass die Viskosität η und das spezifische Volumen v als Funktionen einer unabhängig veränderlichen Grösse x (des Druckes, der Temperatur . . .) sich ändern. Indem wir dann die Gleichung:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta} \tag{1}$$

nach x differenzieren und durch $(-v)$ dividieren, erhalten wir:

$$-\frac{1}{v}\frac{dv}{dx} = \frac{c}{v\eta}\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dx};$$

aus (1) aber folgt:

$$\frac{c}{v\eta} = 1 - \frac{\omega}{v},$$

deshalb:

$$-\frac{1}{v}\frac{dv}{dx} = \left(1-\frac{\omega}{v}\right)\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dx}$$

oder:

$$\frac{-\frac{1}{v}\frac{dv}{dx}}{\frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dx}} = 1 - \frac{\omega}{v}.$$

Wenn x den Druck bedeutet, so haben wir in der linken Seite dieser Formel das Verhältnis des Kompressibilitätskoeffizienten zum Druckkoeffizienten der Viskosität. Bedeutet x die Temperatur, so stellt die linke Seite (das Minuszeichen ausgeschlossen) das Verhältnis des thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Temperaturkoeffizienten der Viskosität dar.

grösse in bezug auf die spezifischen Volumina der Flüssigkeit (v_{liq}) und des festen Stoffs (v_{sol}) bei der Erstarrungstemperatur darstellt, oder:

$$v_{liq} > \omega > v_{sol}.$$

Dieses wird durch die nächstfolgende Tabelle bestätigt, in der ausser v_{liq}, ω und v_{sol} die Werte der Differenz $v_{liq} - \omega$ und des arithmetischen Mittels $\frac{v_{liq} + v_{sol}}{2}$ für fünf Stoffe zusammengestellt sind. Der Leser wird merken, dass ω und $\frac{v_{liq} + v_{sol}}{2}$ sich überhaupt nicht viel voneinander unterscheiden.

Name des Stoffes	v_{liq} [1]	ω	v_{sol} [2]	$v_{liq} - \omega$	$\frac{v_{liq} + v_{sol}}{2}$
Brom	0·3113	0·2874	0·2602	0·0239	0·2858
Tetrachlorkohlenstoff	0·5962	0·5782	0·573 (?)	0·0180	0·585 (?)
Benzol	1·1184	1·0476	0·9877	0·0708	1·0531
Paraxylol	1·1532	1·0744	0·956	0·0788	1·055
Essigsäure	0·9509	0·9015	0·7914	0·0494	0·8712

Man kann vermuten, dass der Zustand des Stoffs, bei dem $v = \omega$ ist, einer labilen Verteilung der Moleküle entspricht. Wir werden jedenfalls in keinen Widerspruch zu dem Experimente treten, wenn wir die Konstante ω den Grenzwert des spezifischen Flüssigkeitsvolumens oder kürzer das Grenzvolumen der Flüssigkeit nennen werden; die Differenz $v - \omega$ zwischen irgend einem Werte des spezifischen Volumens der Flüssigkeit v und diesem Grenzvolumen wollen wir das freie Volumen nennen.

Was die Konstante c anbetrifft, so kann man dieselbe aus der Formel $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ (rein formell) als den Wert des Koeffizienten der innern Reibung bei freiem Volumen $v - \omega$, gleich 1 ccm (auf 1 g der Flüssigkeit) bezeichnen.

---

[1] Die Werte von v_{liq} sind in einigen Fällen durch Extrapolation nach der empirischen Ausdehnungsformel gefunden worden, in andern Fällen aus den Daten von Young nach dem Mendelejeffschen Ausdehnungsgesetze.

[2] Die Werte von v_{sol} sind mit Hilfe der Daten, welche in Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik 3, 463 (1907) angeführt sind, gefunden worden: von v_{liq} wurden die in der zweiten Kolumne der zitierten Stelle enthaltenen Zahlen abgezogen. Das Zeichen ? stammt auch daher.

§ 13. Die relative Grösse des freien Volumens, als ein Moment, durch das die Grösse der Abweichungen vom Gesetze $\eta(v-\omega) = c$ bestimmt wird.

Die nächstfolgende Tabelle, welche sich auf die in § 9 besprochenen Stoffe bezieht, enthält für dieselben die Nebeneinanderstellung: einerseits des geringsten (in den Grenzen der Beobachtungen) Wertes des freien Volumens $v-\omega$, auf das Grenzvolumen ω bezogen; anderseits der demselben Werte des freien Volumens entsprechenden Grösse der Abweichung von dem Gesetze $\eta(v-\omega) = c$, in Prozenten des η ausgedrückt.

Name der Substanz	Temperatur	$\frac{v-\omega}{\omega}$	$\frac{100\Delta}{\eta}$
Brom	0°	0·091	0
Stickstofftetroxyd	0	0·137	0
Pentan	0	0·162	0
Isopentan	0	0·168	0
Hexan	0	0·124	0
Isohexan	0	0·132	0
Heptan	0	0·096	1
Isoheptan	0	0·101	1
Oktan	0	0·069	6
Trimethyläthylen	0	0·180	0
Isopren	0	0·174	0
Diallyl	0	0·124	1
Propylchlorid	0	0·134	0
Isopropylchlorid	0	0·140	1
Isobutylchlorid	0	0·098	1
Allylchlorid	0	0·136	0
Methylenchlorid	0	0·135	0
Äthylenchlorid	0	0·064	5
Äthylidenchlorid	0	0·107	0
Chloroform	0	0·115	0
Tetrachlorkohlenstoff	0	0·059	3
Perchloräthylen	0	0·078	0
Äthylbromid	0	0·140	0
Propylbromid	0	0·104	1
Isopropylbromid	0	0·108	1
Isobutylbromid	0	0·082	1
Allylbromid	0	0·104	1
Acetylenbromid	0	0·078	0
Methyljodid	0	0·126	0
Äthyljodid	0	0·105	1
Propyljodid	0	0·080	2
Isopropyljodid	0	0·085	1
Isobutyljodid	0	0·064	1

Name der Substanz	Temperatur	$\frac{v-\omega}{\omega}$	$\frac{100\Delta}{\eta}$
Allyljodid	0	0·079	1
Methylsulfid	0	0·155	0
Äthylsulfid	0	0·104	0
Thiophen	0	0·071	1
Schwefelkohlenstoff	0	0·165	0
Aceton	0	0·142	0
Methyläthylketon	0	0·101	0
Diäthylketon	0	0·092	1
Methylpropylketon	0	0·084	2
Acetaldehyd	0	0·196	0
Diäthyläther	0	0·167	0
Methylpropyläther	0	0·152	0
Äthylpropyläther	0	0·123	0
Dipropyläther	0	0·093	2
Methylisobutyläther	0	0·130	0
Äthylisobutyläther	0	0·103	1
Methylformiat	0	0·145	0
Äthylformiat	0	0·119	0
Propylformiat	0	0·085	3
Methylacetat	0	0·120	0
Äthylacetat	0	0·100	0
Propylacetat	0	0·072	2
Methylpropionat	0	0·099	1
Äthylpropionat	0	0·084	1
Methylbutyrat	0	0·076	2
Methylisobutyrat	0	0·086	0
Benzol	10	0·073	0 (?)
Toluol	0	0·070	1
Äthylbenzol	0	0·061	1
Orthoxylol	0	0·047	6
Metaxylol	0	0·065	1
Paraxylol	10	0·058	2
Essigsäure	20	0·057	1

Der Zusammenhang zwischen der Grösse des Verhältnisses $\frac{v-\omega}{\omega}$ und dem Grade der Abweichungen tritt hier ganz deutlich auf. Den durch eine 0 bezeichneten Abweichungen entspricht (durchschnittlich) der Wert von $\frac{v-\omega}{\omega}$, gleich 0·130; den Abweichungen zu 1% entspricht $\frac{v-\omega}{\omega}$, durchschnittlich gleich 0·091; die Abweichungen zu 2% entstehen bei $\frac{v-\omega}{\omega}$, durchschnittlich gleich 0·077; endlich ein

$\frac{v - \omega}{\omega}$, welches durchschnittlich 0·065 ausmacht, ergibt eine Abweichung zu 3% und mehr[1]). Dadurch wird die auf S. 655 gemachte Bemerkung bestätigt.

Hieraus kann man schliessen, dass das Gesetz $\eta(v - \omega) = c$ ungenau wird, wenn der Grad der gegenseitigen Annäherung der Moleküle, indem er grösser wird, gewisse Schranken überschreitet.

§ 14. Der Zusammenhang des Grenzvolumens ω mit dem kritischen Volumen.

Die Gleichung:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

sagt aus, dass bei $v = \omega$ eine bestimmte schroff ausgeprägte Veränderung in den Eigenschaften des Stoffs stattfindet: der Koeffizient der innern Reibung wird unendlich gross, d. h. der Stoff wird absolut starr.

Ein anderes Beispiel einer ebenso schroffen Veränderung in den Eigenschaften des Stoffs haben wir beim Übergange der Flüssigkeit in Dampf (und umgekehrt).

Es ist aber bekannt, dass das spezifische Volumen einer Flüssigkeit, welche unter normalem Drucke siedet, einen (für jede Flüssigkeit) ungefähr gleichen Teil des kritischen Volumens ausmacht. Daher wird man naturgemäss auf den Gedanken gebracht, ob nicht dieselbe beständige Proportionalität zwischen unserem Grenzvolumen der Flüssigkeit ω und dem kritischen Volumen v_k existieren möge. Eine Prüfung dieser Voraussetzung, ausgeführt in bezug auf 19 Stoffe, für die v_k von S. Young[2]) bestimmt worden ist, ergab, dass solch ein Zusammenhang wirklich existiert.

Die nächstfolgende Tabelle enthält die für die erwähnte Prüfung nötigen Daten (vgl. S. 690).

Einen besonders konstanten Wert hat das Verhältnis $\frac{\omega}{v_k}$ für die Ester (hier unterscheiden sich voneinander die Werte von $\frac{\omega}{v_k}$ für verschiedene Stoffe überhaupt weniger als um 2%).

---

[1]) Für drei Dibromide und zwei Anhydride, die auf S. 655 erwähnt worden sind, ist dieses Verhältnis anscheinlich noch bedeutend geringer. Übrigens ist es schwierig, dasselbe genau zu bestimmen, da wir uns in betreff des ω-Werts für diese Stoffe in Ungewissheit befinden.

[2]) Loc. cit.

Substanz	ω	v_k	$\frac{\omega}{v_k}$
Pentan	1·3331	4·305	0·310
Isopentan	1·3390	4·268	0·314
Hexan	1·3143	4·266	0·308
Heptan	1·3028	4·272	0·305
Oktan	1·3024	4·297	0·303
Tetrachlorkohlenstoff	0·5782	1·7934	0·322
Äthyläther	1·1585	3·810	0·304
Methylformiat	0·8703	2·866	0·304
Äthylformiat	0·9429	3·094	0·305
Propylformiat	0·9929	3·233	0·307
Methylacetat	0·9308	3·075	0·303
Äthylacetat	0·9835	3·250	0·303
Propylacetat	1·0245	3·382	0·303
Methylpropionat	0·9692	3·201	0·303
Äthylpropionat	1·0112	3·373	0·300
Methylbutyrat	1·0105	3·331	0·303
Methylisobutyrat	1·0103	3·320	0·304
Benzol	1·0476	3·284	0·319
Essigsäure	0·9015	2·852	0·316
		Mittel	0·307

Der hier gefundene mittlere Wert des Verhältnisses $\frac{\omega}{v_k}$ unterscheidet sich wenig vom Bruche $\frac{4}{13}$ (= 0·307)[1]. Daraus entsteht die Möglichkeit auf Grund der Reibungsbeobachtungen das kritische Volumen des Stoffs als das mit $\frac{13}{4}$ oder 3·25 multiplizierte Grenzvolumen annähernd zu bestimmen.

§ 15. Das molekulare Grenzvolumen und seine additive Eigenschaft.

Nach der allgemein anerkannten Theorie von **van der Waals** befindet sich das kritische Volumen eines jeden Stoffs in einem und demselben Verhältnisse zu dem Volumen der Moleküle desselben. Daher folgt aus dem vorhergegangenen Paragraph, dass das Grenzvolumen jeder Flüssigkeit sich ebenfalls in konstantem Verhältnisse zu dem Volumen der Moleküle, die in 1 Gramm derselben enthalten sind, sich befindet.

[1] Hier muss es erwähnt werden, dass die Grösse des vervierfachten Volumens der Moleküle b in der Theorie von **van der Waals** sich zu dem kritischen Volumen in dem Verhältnisse $\frac{b}{v_k} = \frac{1}{3} = 0·333\ldots$ steht. Folglich ist unser ω ziemlich nahe dem b der Theorie von **van der Waals**.

Wenn wir anstatt des Grenzvolumens ω (auf 1 Gramm des Stoffs berechnet) das molekulare Grenzvolumen $M\omega$ (wo M das Molekulargewicht des Körpers ist) betrachten werden, so muss diese Grösse $M\omega$ dem Volumen der Moleküle in dem g-Molekül des Stoffs oder mit andern Worten — dem Volumen eines Moleküls desselben proportional sein (vorausgesetzt, dass das Volumen des Moleküls des gegebenen Körpers etwas von dem Zustande dieses Körpers Unabhängiges ist).

Doch das Volumen des Moleküls eines Körpers können wir (in der ersten Annäherung) der Summe der Volumina der dieses Molekül bildenden Atome gleichstellen[1]); hieraus folgt, dass der numerische Wert der Grösse $M\omega$ für jeden Körper eine Summe der konstanten Inkre-

[1]) Durch diese Voraussetzung werden gewisse Regelmässigkeiten, die sich beim Vergleiche der molekularen Volumina der Flüssigkeiten oder der Lichtbrechung derselben herausstellen, einfach klargelegt. Übrigens schimmert die Richtigkeit einer solchen Voraussetzung schon in den sich auf die Grösse der Moleküle beziehenden Daten der kinetischen Gastheorie durch. Es ist bekannt, dass die kinetische Theorie Methoden besitzt, welche es erlauben, die absolute Grösse des molekularen Diameters σ zu bestimmen. Wenn im Grunde dieser Bestimmungen nicht eine (aller Wahrscheinlichkeit nach unrichtige) Voraussetzung einer sphärischen Form des Moleküls läge; wenn uns die geometrische Form der Moleküle verschiedener Stoffe bekannt wäre, und, schliesslich, wenn die Bestimmung der linearen molekularen Dimensionen mit grösserem Grade von Genauigkeit ausgeführt würde, als es bei dem gegenwärtigen Zustande der Theorie möglich ist: so würden wir, nach den stereometrischen Formeln, die Grösse verschiedener Moleküle in den Volumeinheiten berechnen können. Bei dem gegenwärtigen, noch lange nicht vollkommenen Zustande der kinetischen Gastheorie können wir als solch ein Volummass nur den Ausdruck σ^3 (die Kubikgrösse des molekularen „Diameters") annehmen; doch wird hier, verständlich, jeder Fehler in σ ausserordentlich verschärft werden, und die Analyse der Grösse σ^3 in bezug auf die Additivität kann zu keinen klaren Ergebnissen führen. — Man kann einen andern Weg wählen. Nehmen wir an, dass die Volumina der Atome des Wasserstoffs, Sauerstoffs und Kohlenstoffs sich zueinander wie 15 : 31·1 : 25·6 verhalten [diese Zahlen sind die von mir berechneten kritischen Atomvolumina, vgl. Batschinski, Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 86 (1913)]; weiter wollen wir nach der additiven Regel in denselben Einheiten die relativen Volumina der Moleküle des Wasserstoffs, Wasserdampfs, Kohlenoxyds, Äthylens, Sauerstoffs der Kohlensäure (Kolumne I der nächstfolgenden Tabelle) berechnen; aus diesen Zahlen wollen wir die Kubikwurzel ziehen; dieselbe wird die linearen Dimensionen der Moleküle, die von uns betrachtet werden, charakterisieren (Kolumne II); schliesslich wollen wir die erhaltenen Wurzeln mit den nach der kinetischen Theorie bestimmten Molekulardiametern der entsprechenden Gase vergleichen (in der Kolumne III stehen die Werte von $\frac{1}{2}\sigma \cdot 10^8$ cm, welche bei Jeans, The dynamical theory of gases, 340 entnommen worden sind. Jeans berechnet diese Zahlen in der Voraussetzung, dass die Zahl der Moleküle in 1 ccm Gas bei normalem Druck und Temperatur $4 \cdot 10^{19}$ gleich ist. Gegenwärtig ist, wie bekannt, ein weit genauerer Wert $2{\cdot}77 \cdot 10^{19}$ für diese Konstante gefunden worden. Dementsprechend muss

mente $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \ldots$, welche den die Bestandteile des Körpers ausmachenden chemischen Elementen entsprechen, darstellen muss; oder:

$$M\omega = \Sigma\varepsilon.$$

Ich habe die Werte dieser Inkremente berechnet, indem ich dabei fast ebenso verfuhr wie Thorpe und Rodger in der schon mehrmals zitierten grossen Arbeit (die Seiten 632—648). Es wurden folgende Ergebnisse erhalten[1]):

Element	ε
H	4·3
O	8·6
C	8·8
Cl	19·2
Br	24·8
J	32·0
S	19·0

Ausserdem war es notwendig, einige konstitutive Momente in Betracht zu ziehen, nämlich die Anwesenheit einer Doppelbindung der Kohlenstoffatome und die für Isoverbindungen charakteristische Gruppierung. Die entsprechenden Inkremente sind folgende:

man die Zahlen der dritten Kolumne $\sqrt{\frac{4}{2·77}}$ mal vergrössern. Doch brauchte ich es hier nicht zu tun, da es sich hier um ein Verhältnis der Grössen, nicht aber um ihren absoluten Wert handelt). Die Kolumne IV enthält das Verhältnis der Zahlen aus den Kolumnen II und III. Da bei der Bestimmung des σ ein Fehler zu 10% und sogar zu 20% möglich ist, so können die Zahlen der vierten Kolumne als annähernd untereinander zusammenfallend gelten. Dieses Zusammenfallen zeigt eben die additive Eigenschaft des Volumens des Moleküls.

Name des Gases	I	II	III	IV
Wasserstoff H_2	30	3·11	1·01	3·1
Wasserdampf H_2O	61·1	3·94	1·69	2·3
Kohlenoxyd CO	56·7	3·84	1·43	2·7
Äthylen C_2H_4	111·2	4·81	1·91	2·5
Sauerstoff O_2	62·2	3·96	1·35	2·9
Kohlensäure CO_2	87·8	4·44	1·66	2·7
			(Mittlere Grösse:	2·7)

[1]) Ein Vergleich mit den Inkrementen, welche von Kopp für das molekulare Volumen im Siedepunkte berechnet worden sind, ergibt, dass meine Inkremente im Durchschnitt um 1·2 mal geringer sind als diejenigen von Kopp. Dieses ist leicht zu verstehen: das Volumen einer Flüssigkeit beim Siedepunkte = annähernd $^3/_8$ des kritischen Volumens; das Grenzvolumen macht $^4/_{13}$ des kritischen Volumens aus. Daher wird das Verhältnis des einen und des andern wie folgt sein:

$$^3/_8 : {}^4/_{13} = {}^{39}/_{32} = 1·22.$$

für die Doppelbindung $\varepsilon = 3{\cdot}3$,
für die Isogruppierung $\varepsilon = 0{\cdot}7$.

Dafür hat sich keine ausgesprochene Notwendigkeit gezeigt, weder die Varietäten des Sauerstoffs (des zur Carbonyl-, Hydroxyl- oder Äthergruppe gehörigen) zu unterscheiden, noch den Einfluss des Ringschlusses in Betracht zu ziehen[1]).

In der nächstfolgenden Tabelle wird ein Vergleich der Grösse $M\omega$, die durch Multiplikation des Grenzvolumens ω mit dem Molekulargewichte M erhalten worden ist, mit der durch Addition der Inkremente erhaltenen Grösse $\Sigma\varepsilon$ für alle dem Gesetze $\eta(v-\omega) = c$ folgenden Stoffe gegeben.

Substanz	Formel	M[2])	ω	$M\omega$	$\Sigma\varepsilon$	Differenz $\Sigma\varepsilon - M\omega$ in %
Kohlensäure	CO^2	44·0	0·754	33·2	26·0	— 22·0
Brom	Br^2	159·8	0·2874	45·9	49·6	+ 8·1
Stickstofftetroxyd	N^2O^4	92·0	0·5899	54·3	—	—
Pentan	$CH^3.(CH^2)^3.CH^3$	72·1	1·3331	96·1	95·6	— 0·1
Isopentan	$(CH^3)^2CH.CH^2.CH^3$	72·1	1·3390	96·5	96·3	0
Hexan	$CH^3.(CH^2)^4.CH^3$	86·1	1·3143	113·2	113·0	0
Isohexan	$(CH^3)^2CH.(CH^2)^2.CH^3$	86·1	1·3057	112·4	113·7	+ 1·2
Heptan	$CH^3.(CH^2)^5.CH^3$	100·1	1·3028	130·4	130·4	0
Isoheptan	$(CH^3)^2CH.(CH^2)^3.CH^3$	100·1	1·3031	130·4	131·1	+ 0·5
Oktan	$CH^3.(CH^2)^6.CH^3$	114·1	1·3024	148·6	147·8	— 0·5
Trimethyläthylen	$(CH^3)^2C:CH.CH^3$	70·1	1·2369	86·7	91·0	+ 5·0
Isopren	$CH^2:C(CH^3).CH:CH^2$	68·1	1·2322	83·9	85·0	+ 1·3
Diallyl	$CH^2:CH.(CH^2)^2.CH:CH^2$	82·1	1·2574	103·2	102·4	— 0·8
Propylchlorid	$CH^3.CH^2.CH^2Cl$	78·5	0·9671	75·9	75·7	— 0·3
Isopropylchlorid	$(CH^3)^2CHCl$	78·5	0·9945	78·1	76·4	— 2·2
Isobutylchlorid	$(CH^3)^2CH.CH^2Cl$	92·5	1·0174	94·1	93·8	— 0·3
Isoallylchlorid	$CH^2:CH.CH^2Cl$	76·5	0·9159	70·1	70·4	+ 0·4
Methylenchlorid	CH^2Cl^2	84·9	0·6396	54·3	55·8	+ 2·8
Äthylenchlorid	$CH^2Cl.CH^2Cl$	98·9	0·7341	72·6	73·2	+ 0·8
Äthylidenchlorid	$CH^3.CHCl^2$	98·9	0·7495	74·1	73·2	— 1·2
Chloroform	$CHCl^3$	119·4	0·5875	70·1	70·7	+ 0·9
Tetrachlorkohlenstoff	CCl^4	153·8	0·5782	88·9	85·6	— 3·7
Perchloräthylen	$CCl^2:CCl^2$	165·8	0·5603	92·9	97·7	+ 5·2
Äthylbromid	$CH^3.CH^2Br$	109·0	0·5955	64·9	63·9	— 1·5
Propylbromid	$CH^3.CH^2.CH^2Br$	123·0	0·6545	80·5	81·3	+ 1·0
Isopropylbromid	$(CH^3)^2CHBr$	123·0	0·6740	82·9	82·0	— 1·1
Isobutylbromid	$(CH^3)^2CH.CH^2Br$	137·0	0·7400	101·4	99·4	— 2·0

[1]) Übrigens geben einige Umstände gleichwie zu verstehen, dass das Inkrement des Carbonylsauerstoffs um ein geringes das Inkrement des Äthersauerstoffs übertrifft. — Überhaupt muss man nicht ausser acht lassen, dass eine Übertragung der Untersuchungen auf neue Gruppen der Stoffe die Notwendigkeit nach sich ziehen kann, die hier gegebenen ε-Werte etwas zu ändern.

[2]) Die Molekulargewichte sind von mir aus den Tabellen von Landolt-Börnstein (1912) entnommen, wobei ich mich mit den Zehnteln begnüge, die Hundertstel aber streiche.

Substanz	Formel	M	ω	$M\omega$	$\Sigma\varepsilon$	Differenz $\Sigma\varepsilon - M\omega$ in %
Allylbromid	$CH^2:CH.CH^2Br$	121·0	0·6207	75·1	76·0	+ 1·2
Acetylenbromid	$CHBr:CHBr$	185·9	0·4037	75·0	79·1	+ 5·5
Methyljodid	CH^3J	141·9	0·3804	54·0	53·7	− 0·6
Äthyljodid	$CH^3.CH^2J$	156·0	0·4571	71·3	71·1	− 0·3
Propyljodid	$CH^3.CH^2.CH^2J$	170·0	0·5196	88·3	88·5	+ 0·2
Isopropyljodid	$(CH^3)^2CHJ$	170 0	0·5285	89·8	89·2	− 0·7
Isobutyljodid	$(CH^3)^2CH.CH^2J$	184 0	0·5752	105·8	106·6	+ 0·8
Allyljodid	$CH^2:CH.CH^2J$	168·0	0·4958	83·3	83·2	− 0·1
Methylsulfid	$(CH^3)^2S$	62·1	0·9952	61·8	62·4	+ 1·0
Äthylsulfid	$(CH^3.CH^2)^2S$	90 2	1·0827	97·7	97·2	− 0·5
Thiophen	$\underbrace{CH:CH.S.CH:CH}$	84·1	0·8581	72·2	71·4	− 1·1
Schwefelkohlenstoff	CS^2	76·1	0·6642	50·5	46·8	− 7·3
Aceton	$CH^3.CO.CH^3$	58·1	1·0698	62·2	60·8	− 2·3
Methyläthylketon	$CH^3.CH^2.CO.CH^3$	72·1	1·0952	79·0	78·2	− 1·0
Diäthylketon	$CH^3.CH^2.CO.CH^2.CH^3$	86·1	1·0983	94·6	95·6	+ 1·1
Methylpropylketon	$CH^3.(CH^2)^2.CO.CH^3$	86·1	1·1175	96·2	95·6	− 0·6
Acetaldehyd	$CH^3.COH$	44·0	1·0449	46·0	43·4	− 5·7
Diäthyläther	$CH^3.CH^2.O.CH^2.CH^3$	74·1	1·1585	85·8	86·8	+ 1·2
Methylpropyläther	$CH^3.O.CH^2.CH^2.CH^3$	74·1	1·1624	86·1	86·8	+ 0·8
Äthylpropyläther	$CH^3.CH^2.O.CH^2.CH^2.CH^3$	88·1	1·1803	104·0	104·2	+ 0·2
Dipropyläther	$CH^3.CH^2.CH^2.O.CH^2.CH^2.CH^3$	102·1	1·1993	122·5	121·6	− 0·7
Methylisobutyläther	$CH^3.O.CH^2.CH.(CH^3)^2$	88·1	1·1793	103·9	104·9	+ 1·0
Äthylisobutyläther	$CH^3.CH^2.O.CH^2.CH.(CH^3)^2$	102·1	1·2016	122·7	122·3	− 0·3
Methylformiat	$H.COOCH^3$	60 0	0·8703	52.2	52·0	− 0·4
Äthylformiat	$H.COOCH^2.CH^3$	74·0	0·9429	69·8	69·4	− 0·6
Propylformiat	$H.COOCH^2.CH^2.CH^3$	88·1	0·9929	87·5	86·8	− 0·8
Methylacetat	$CH^3.COOCH^3$	74·0	0·9308	68·9	69·4	+ 0·7
Äthylacetat	$CH^3.COOCH^2.CH^3$	88·1	0 9835	86·6	86·8	+ 0·2
Propylacetat	$CH^3.COOCH^2.CH^2.CH^3$	102·1	1·0245	104·6	104·2	− 0·4
Methylpropionat	$CH^3.CH^2.COOCH^3$	88·1	0·9692	85·4	86·8	+ 1·6
Äthylpropionat	$CH^3.CH^2.COOCH^2.CH^3$	102·1	1·0112	103·2	104·2	+ 1·0
Methylbutyrat	$CH^3.CH^2.CH^2\ COOCH^3$	102·1	1 0105	103·2	104·2	+ 1·0
Methylisobutyrat	$(CH^3)^2.CH.COOCH^3$	102·1	1 0103	103·2	104·9	+ 1·6
Benzol	C^6H^6	78·0	1·0476	81·7	78·6	− 3·8
Toluol	$C^6H^5.CH^3$	92·1	1·0575	97 4	96·0	− 1·4
Äthylbenzol	$C^6H^5\ C^2H^5$	106·1	1·0675	113·3	113·4	+ 0·1
Orthoxylol	$C^6H^4(CH^3)^2$ (1:2)	106·1	1·0699	113·5	113·4	− 0·1
Metaxylol	$C^6H^4(CH^3)^2$ (1:3)	106·1	1·0655	113·0	113·4	+ 0·4
Paraxylol	$C^6H^4(CH^3)^2$(1:4)	106·1	1·0744	114·0	113·4	− 0·5
Essigsäure	$CH^3.COOH$	60·0	0·9015	54·1	52·0	− 3·9

Grosse Abweichungen von der additiven Regel finden in einigen Fällen statt; hierher gehören die Kohlensäure, das Trimethyläthylen (übrigens ist es nicht ausser acht zu lassen, dass die chemische Struktur dieses Körpers hypothetisch ist[1]), das Perchloräthylen, Acetylenbromid, der Schwefelkohlenstoff, Aldehyd, das Benzol und die Essigsäure. In 53 Fällen aus 66 übersteigt die Differenz zwischen $M\omega$ und $\Sigma\varepsilon$ 2%

[1] Thorpe u. Rodger, Phil. Trans. **185 A, 648** (1894).

nicht. Folglich kann die Additivität der Grösse $M\omega$ überhaupt als erwiesen gelten.

§ 16. Die Konstante c; ihr Zusammenhang mit andern physikalischen Konstanten.

Wenn in bezug auf die Konstante ω kein Zweifel vorliegt über das direkte Verhältnis zwischen derselben und dem Volumen der Moleküle (in 1 g des Stoffs), so ist es in bezug auf die Konstante c gar nicht so klar und einfach bestellt. Doch machen sich auch hier einige Regelmässigkeiten bemerkbar.

Erstens befindet sich die Konstante c auch unter dem starken Einflusse des Volumens der in 1 g des Stoffs enthaltenen Moleküle. Davon kann man sich aus folgender Tabelle, wo die Namen der dem Gesetze $\eta(v - \omega) = c$ folgenden Stoffe nach dem zunehmenden ω angeordnet und parallel die Werte des c in den millionsten Teilen gegeben sind, überzeugen. Der Leser sieht sofort, dass die c-Reihe, mit einigen Ausnahmen, auch die Tendenz hat, überhaupt zu steigen. Da ω dem Volumen der Moleküle in 1 g proportional ist, so kann man vermuten, dass c einer (kleinern) Potenz dieses Volumens ebenfalls proportional ist.

Substanz	ω	$c.10^6$
Brom	0·2874	331
Methyljodid	0·3804	284
Acetylenbromid	0·4037	387
Äthyljodid	0·4571	348
Allyljodid	0·4958	368
Propyljodid	0·5196	394
Isopropyljodid	0·5285	400
Perchloräthylen	0·5603	503
Isobutyljodid	0·5752	429
Tetrachlorkohlenstoff	0·5782	475
Chloroform	0·5875	475
Stickstofftetroxyd	0·5899	428
Äthylbromid	0·5955	399
Allylbromid	0·6207	404
Methylenchlorid	0·6396	462
Propylbromid	0·6545	445
Schwefelkohlenstoff	0·6642	471
Isopropylbromid	0·6740	442
Äthylenchlorid	0·7341	543
Isobutylbromid	0·7400	507
Äthylidenchlorid	0·7495	501
Kohlensäure	0·754	390

Substanz	ω	$c \cdot 10^6$
Thiophen	0·8581	533
Methylformiat	0·8703	543
Essigsäure	0·9015	638
Allylchlorid	0·9159	507
Methylacetat	0·9308	534
Äthylacetat	0·9429	567
Propylchlorid	0·9671	562
Methylpropionat	0·9692	562
Äthylacetat	0·9835	568
Propylformiat	0·9929	576
Isopropylchlorid	0·9945	555
Methylsulfid	0·9952	544
Methylisobutyrat	1·0103	587
Methylbutyrat	1·0105	590
Äthylpropionat	1·0112	592
Isobutylchlorid	1·0174	579
Propylacetat	1·0245	585
Acetaldehyd	1·0449	544
Benzol	1·0476	581
Toluol	1·0575	570
Metaxylol	1·0655	562
Äthylbenzol	1·0675	574
Aceton	1·0698	600
Orthoxylol	1·0699	581
Paraxylol	1·0744	549
Äthylsulfid	1·0827	631
Methyläthylketon	1·0952	594
Diäthylketon	1·0983	607
Methylpropylketon	1·1175	614
Diäthyläther	1·1585	571
Methylpropyläther	1·1624	542
Methylisobutyläther	1·1793	582
Äthylpropyläther	1·1803	577
Dipropyläther	1·1993	609
Äthylisobutyläther	1·2016	602
Isopren	1·2322	557
Trimethyläthylen	1·2369	565
Diallyl	1·2574	533
Oktan	1·3024	665
Heptan	1·3028	654
Isoheptan	1·3031	639
Isohexan	1·3057	640
Hexan	1·3143	647
Pentan	1·3331	612
Isopentan	1·3390	615

Genauer kann man die Natur der Konstanten *c* auf Grund eines

Theorems aus der Theorie der mechanischen Ähnlichkeit molekularer Systeme darstellen. Dieses Theorem gehört **Kamerlingh Onnes**[1]) und betrifft den Ausdruck:

$$\frac{\eta\, T_k^{1/6}}{M^{1/2}\, p_k^{2/3}},$$

wo die Buchstaben folgende Bedeutungen haben:

η der Koeffizient der innern Reibung,

M das Molekulargewicht,

T_k und p_k die kritische Temperatur und der kritische Druck.

Das erwähnte Theorem besteht also darin, dass dieser Ausdruck in den korrespondierenden Zuständen für verschiedene Flüssigkeiten einen und denselben Wert hat.

Indem wir nun in demselben η durch $\frac{c}{v-\omega}$ ersetzen und bemerken, dass in den korrespondierenden Zuständen v und folglich auch $v-\omega$ (vgl. § 14) für verschiedene Körper einen und denselben Teil des kritischen Volumens v_k ausmacht, finden wir, dass der Ausdruck:

$$\frac{c\, T_k^{1/6}}{M^{1/2}\, p_k^{2/3}\, v_k}$$

ebenfalls eine konstante Grösse für alle dem Gesetze $\eta(v-\omega) = c$ folgenden Flüssigkeiten haben muss.

Letztern Ausdruck kann man in einer bequemern Gestalt hinschreiben. Da für alle normalen Körper:

$$\frac{M p_k v_k}{T_k} = \text{konst.}$$

ist, so kann man in dem vorhergegangenen Ausdrucke v_k durch $\frac{T_k}{M p_k}$ oder umgekehrt, p_k durch $\frac{T_k}{M v_k}$ ersetzen; dann erhalten wir als universale Konstanten:

$$\frac{c\, M^{1/2}\, p_k^{1/3}}{T_k^{5/6}}, \tag{I}$$

und:

$$\frac{c\, M^{1/6}}{T_k^{1/2}\, v_k^{1/3}} \tag{II}$$

Da v_k nur für wenige Körper mit genügender Genauigkeit bestimmt worden ist, so kann man, um das Anwendungsgebiet der Formel auszudehnen, in dem Ausdrucke (II) v_k durch die proportionale Grösse

[1]) Arch. Néerl. **30**, 134 (1897). Auch Enzykl. d. mathem. Wissenschaften V_1, **10**, 699.

ω (vgl. § 14) ersetzen; auf solche Weise gelangen wir zu einer dritten universalen Konstanten:

$$\frac{c\,M^{1/6}}{T_k^{1/2}\,\omega^{1/3}}. \qquad \text{(III)}$$

Die Werte dieser drei Konstanten, von mir für 18 normale Stoffe berechnet, deren kritische Grössen von Young bestimmt worden sind, befinden sich unter den entsprechenden Nummern (I, II und III) in der nächstfolgenden Tabelle (wobei p_k in Millimetern der Quecksilbersäule, v_k in Kubikzentimetern genommen wurde).

Substanz	I	II	III
Pentan	0·000902	0·0000354	0·0000523
Isopentan	0·000921	0·0000360	0·0000530
Hexan	0·000943	0·0000372	0·0000551
Heptan	0·000946	0·0000374	0·0000555
Oktan	0·000954	0·0000378	0·0000562
Kohlenstofftetrachlorid	0·000986	0·0000384	0·0000560
Diäthyläther	0·000880	0·0000347	0·0000516
Methylformiat	0·000862	0·0000343	0·0000510
Äthylformiat	0·000891	0·0000354	0·0000525
Propylformiat	0·000895	0·0000354	0·0000525
Methylacetat	0·000839	0·0000334	0·0000498
Äthylacetat	0·000888	0·0000354	0·0000527
Propylacetat	0·000903	0·0000360	0·0000535
Methylpropionat	0·000880	0·0000349	0·0000520
Äthylpropionat	0·000919	0·0000365	0·0000546
Methylbutyrat	0·000914	0·0000363	0·0000540
Methylisobutyrat	0·000925	0·0000366	0·0000544
Benzol [1])	0·000870	0·0000341	0·0000499
Mittel	0·000907	0·0000358	0·0000531

Die Konstanz einer jeden von den unserer Betrachtung obliegenden drei Grössen ist nicht besonders genau. Die erste weist Abweichungen bis zu 9 % des arithmetischen Mittels auf, die zweite bis zu 7 % mit einem Geringen; das beste Zusammentreffen findet zwischen den Werten von $\frac{c\,M^{1/6}}{T_k^{1/2}\,\omega^{1/3}}$ statt, wo die grösste Abweichung 6·2 % des arithmetischen Mittels ausmacht.

Das Vorhandensein solcher Abweichungen ist übrigens ganz verständlich und gesetzmässig, denn im Grunde der Theorie von Onnes

[1]) In dieses Verzeichnis ist die Essigsäure, als ein associierter Körper, nicht eingeschlossen worden. Dennoch weichen die Werte der Ausdrücke I, II, III auch für sie von der mittlern Grösse ungefähr in demselben Masse ab, wie es sich bei den andern Körpern zeigt: nämlich I = 0·000847, II = 0·0000365, III = 0·0000536.

liegt unter anderem die zweifellos ungenaue Voraussetzung, dass die Moleküle verschiedener Stoffe eine gleiche Form haben, und dass die Zentren der Kräfte, mittels deren sie in die Ferne wirken, in homologen Punkten derselben liegen.

Es ist bekannt, dass solche Abweichungen aus analogen Gründen für alle Gesetze der Theorie der korrespondierenden Zustände stattfinden.

Es ist interessant, dass zwei andere Beziehungen, die eine einfachere Gestalt und eine rein empirische Herkunft haben, nicht schlechter als die oben erwähnten Beziehungen ihre Bestätigung finden. Davon besteht eines in der ungefähren Konstanz des Ausdrucks:

$$\frac{c}{T_k^{1/2} v_k^{1/2}},$$

und das andere des Ausdrucks:

$$\frac{c}{T_k^{1/2} \omega^{1/2}}.$$ [1])

In der nächstfolgenden Tabelle werden die Werte beider Ausdrücke für dieselben Stoffe wie oben verglichen.

	$\frac{c}{T_k^{1/2} v_k^{1/2}}$	$\frac{c}{T_k^{1/2} \omega^{1/2}}$
Pentan	0·0000136	0·0000244
Isopentan	0·0000139	0·0000248
Hexan	0·0000139	0·0000250
Heptan	0·0000136	0·0000247
Oktan	0·0000134	0·0000244
Kohlenstofftetrachlorid	0·0000150	0·0000265
Diäthyläther	0·0000135	0·0000246
Methylformiat	0·0000145	0·0000264
Äthylformiat	0·0000143	0·0000259
Propylformiat	0·0000138	0·0000249
Methylacetat	0·0000135	0·0000246
Äthylacetat	0·0000138	0·0000250
Propylacetat	0·0000136	0·0000247
Methylpropionat	0·0000136	0·0000248
Äthylpropionat	0·0000138	0·0000252
Methylbutyrat	0·0000137	0·0000249
Methylisobutyrat	0·0000139	0·0000251
Benzol	0·0000135	0·0000240
Mittel	0·0000138	0·0000250

[1]) Diese beiden Beziehungen sind mit der Beziehung $\frac{T_k \varrho_k^{1/7}}{E^{2/7}}$ = konst. (ϱ_k die kritische Dichte, $E = \eta T^3$ der Viskositätsparameter), welches von mir in der Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 665 (1911) geprüft worden ist, verwandt.

Für die erste Formel macht die grösste Abweichung von der mittlern Grösse 9% aus, für die zweite 6%.

§ 17. Der Zusammenhang der Konstanten c mit den Parametern der Zustandsgleichung von van der Waals.

Der mechanische Sinn der Konstanten c kann etwas klarer gemacht werden, wenn wir in die Formel $\frac{c}{T_k^{1/2} v_k^{1/2}} = \text{konst.}$ anstatt der kritischen Grössen T_k und v_k ihre Ausdrücke durch die Parameter der Gleichung von van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT$$

setzen.

Es ist bekannt, dass nach der van der Waalsschen Theorie:

$$T_k = \frac{8a}{27bR},$$

$$v_k = 3b,$$

daher:

$$T_k v_k = \frac{8a}{9R};$$

auf solche Weise ist $T_k^{1/2} v_k^{1/2}$ eine Grösse, welche $\sqrt{\frac{a}{R}}$ proportional ist. Da wir aber unter v_k das kritische Volumen der Masseneinheit verstehen, so müssen wir die Gleichung von van der Waals auch als eine solche für die Masseneinheit niedergeschriebene Gleichung betrachten; doch unter dieser Bedingung ist der Parameter R dem Molekulargewichte M umgekehrt proportional, folglich ist $T_k^{1/2} v_k^{1/2}$ proportional $\sqrt{Ma}$. Hieraus erhalten wir, dass:

$$\frac{c}{\sqrt{Ma}} = \text{konst.}^{1)},$$

d. h. die Konstante c ist der Quadratwurzel aus dem Molekulargewichte und der Quadratwurzel aus „der spezifischen Molekularattraktion“ a proportional. Wenn wir uns erinnern, dass anderseits die Konstante c der Grösse des Viskositätskoeffizienten proportional ist, und dass die Viskosität der Flüssigkeit desto grösser sein muss, je stärker die Mole-

---

[1]) Wenn man sich nach der Theorie der mechanischen Ähnlichkeit richtet, so erhält man eine etwas abweichende Formel:

$$\frac{cb^{1/6}}{M^{1/2} a^{1/2}} = \text{konst.}$$

kularkohäsion ist (siehe § 1), so kann man nicht umhin, diese Abhängigkeit (von qualitativer Seite) als eine ganz natürliche anzuerkennen.

§ 18. Der Zusammenhang zwischen dem Gesetze $\eta(v-\omega)=c$ und den Formeln anderer Forscher.

Mit dem Vorhergegangenen ist die Analyse des durch die Formel $\eta(v-\omega)=c$ ausgedrückten Gesetzes abgeschlossen. Ich gehe jetzt zu einigen Sonderbemerkungen in Betreff der in demselben dargestellten Abhängigkeit über.

Von der Formel:

$$\eta=\frac{c}{v-\omega} \tag{1}$$

ist es leicht, zu einer Formel überzugehen, die die Abhängigkeit des η von der Temperatur ausdrücken würde. Es sei hier bemerkt, dass man kraft des Gesetzes von Cailletet-Mathias, das durch die Formel:

$$\frac{v_k}{v_{\mathrm{liq}}}+\frac{v_k}{v_{\mathrm{vap}}}=4-2\frac{T}{T_k}$$

ausgedrückt wird (wo v_k das kritische Volumen ist, v_{liq} das Volumen der „gesättigten" Flüssigkeit, v_{vap} das Volumen des „gesättigten" Dampfs bei der Temperatur T, T_k die kritische Temperatur), bei nicht zu hohen Temperaturen annehmen kann:

$$\frac{v_k}{v}=4-2\frac{T}{T_k},$$

(indem wir das Glied $\frac{v_k}{v_{\mathrm{vap}}}$ vernachlässigen und statt v_{liq} einfach v schreiben). Hieraus:

$$v=\frac{v_k}{4-2\frac{T}{T_k}},$$

und diesen Ausdruck v in die Formel (1) bringend, haben wir:

$$\eta=\frac{c}{\frac{v_k}{4-2\frac{T}{T_k}}-\omega},$$

oder:

$$\eta=\frac{c\left(4-2\frac{T}{T_k}\right)}{v_k-4\omega+\frac{2\omega T}{T_k}},$$

oder:

$$\eta = \frac{c}{\omega} \cdot \frac{2T_k - T}{T - \left(2 - \frac{v_k}{2\omega}\right) T_k}.$$

Indem wir $\frac{v_k}{\omega} = \frac{13}{4}$ annehmen (siehe § 14), erhalten wir:

$$\eta = \frac{c}{\omega} \cdot \frac{2T_k - T}{T - {}^3/_8 T_k},$$

oder (wenn wir die Gradrechnung nach **Celsius** hineinbringen):

$$\eta = \frac{c}{\omega} \cdot \frac{(2t_k + 273) - t}{t - ({}^3/_8 t_k - 171)}. \tag{2}$$

Diese Formel hat eine Ähnlichkeit mit derjenigen von Graetz[1]):

$$\eta = A \frac{t_0 - t}{t - t_1},$$

nur ist die Bedeutung der Konstanten bei Graetz eine andere: unter t_0 versteht er die kritische Temperatur, t_1 nennt er „die absolute Erstarrungstemperatur". Die Formel von Graetz hat Brillouin geprüft[2]); er fand dabei, dass die Temperatur t_0 höher als die kritische ist. So muss es auch nach der Formel (2) sein.

Man kann auch auf andere Weise die Abhängigkeit des η von der Temperatur t darstellen, indem man nämlich die übliche Entwicklung des spezifischen Volumens v in eine Reihe benutzt:

$$v = v_0(1 + at + bt^2 + \cdots).$$

Wir erhalten dann:

$$\eta = \frac{c}{v_0(1 + at + bt^2 + \cdots) - \omega},$$

oder:

$$\eta = \frac{\frac{c}{v_0 - \omega}}{1 + \frac{v_0 a}{v_0 - \omega} t + \frac{v_0 b}{v_0 - \omega} t^2 + \cdots}.$$

Wenn wir im Nenner nur die ersten drei Glieder beibehalten, so gelangen wir zu dem schon von Poiseuille vorgeschlagenen Formeltypus:

$$\eta = \frac{C}{1 + \beta t + \gamma t^2}.$$

Diese Formel haben ebenfalls Thorpe und Rodger nicht ohne Erfolg in ihrer oft zitierten grossen Arbeit benutzt (S. 579).

---

[1]) Wied. Ann. **34**, 30 (1888). Eine ähnliche Formel hat Slotte, Wied. Ann. **14**, 21 (1881), vor Graetz vorgeschlagen.

[2]) Ann. Chim. Phys. **18**, 197 (1909).

§ 19. Eine Bemerkung über den Zusammenhang zwischen der innern Reibung der Flüssigkeit und derjenigen des Gases.

Wie es in dieser Arbeit bewiesen worden ist, stellt die innere Reibung der Flüssigkeit eine Funktion des spezifischen Volumens derselben dar, oder:

$$\eta_{\mathrm{liq}} = \Phi(v).$$

Anderseits ist es bekannt („das Maxwellsche Gesetz"), dass die innere Reibung der Gase (in gewissen Grenzen) nur von der Temperatur abhängt, oder:

$$\eta_{\mathrm{Gas}} = X(T).$$

Zwischen dem Zustande des Gases und demjenigen der Flüssigkeit besteht aber, wie bekannt, ein stetiger Übergang; deshalb müssen beide Funktionen $\Phi(v)$ und $X(T)$ angenäherte Grenzausdrücke einer und derselben stetigen Funktion $\Psi(v, T)$, die von zwei unabhängigen Variabeln v und T abhängt, darstellen. Bei kleinen spezifischen Volumina und nicht allzu hohen Temperaturen verwandelt sich Ψ in Φ; bei grossen Volumina verwandelt sie sich in X. Die Bestimmung der Gestalt der Funktion $\Psi(v, T)$ verlangt eine besondere Untersuchung; doch auf den ersten Blick erscheint die Hypothese nicht unwahrscheinlich, dass:

$$\Psi(v, T) = \Phi(v) + X(T)$$ [1].

Physikalisch würde dieses bedeuten, dass die Kraft der innern Reibung die Resultierende zweier Komponenten, welche einzeln zwei verschiedenen Mechanismen der Reibung entsprechen (siehe § 1), darstelle.

§ 20. Die thermokinetische Zustandsgleichung und thermokinetische Zustandsfläche.

Die Gleichung:

$$\eta = \Psi(v, T)$$

kann man, Kamerlingh Onnes folgend, „die thermokinetische Zustandsgleichung" nennen[2]). Wenn wir v, T, η als kartesische Koordinaten betrachten, so wird sie eine gewisse Fläche — die sogenannte „thermokinetische Fläche" — darstellen. Aus dem Vorigen entspringen einfache Folgerungen in betreff der Gestalt dieser Fläche in den Teilen, welche 1. dem flüssigen Zustande und 2. demjenigen des nicht allzu dichten

[1]) Es liegen Beispiele von Funktionen vor, die für den Zustand der Körper charakteristisch sind und gerade nach diesem Typus ausgedrückt werden. Hierher gehören die Energie und die Entropie der Stoffe, deren Zustand sich nach der Gleichung von van der Waals ändert. Die entsprechenden Formeln sind in der Enzykl. d. math. Wiss. V_1, 10, S. 825 angeführt.

[2]) Kamerlingh Onnes und Keesom, Enzykl. d. math. Wiss. V_1, 10, S. 699.

(aber auch nicht zu sehr verdünnten) Gases entsprechen. Nämlich: im Bereiche der Flüssigkeit stellt diese Fläche einen (hyperbolischen) Zylinder mit Erzeugungslinien, die der Temperaturachse parallel sind, dar; im Bereiche des Gases ist sie auch ein Zylinder, aber mit Erzeugungslinien, welche der Volumachse parallel sind[1]).

Zusammenfassung.

§ 1. Die Viskosität der Flüssigkeiten muss im wesentlichen eine andere Natur, als diejenige der Gase haben. Bei den Gasen ist die innere Reibung hauptsächlich durch die Übertragung der Bewegungsmomente mittels Molekularstösse bedingt, bei Flüssigkeiten aber durch die Wirkung der Molekularkräfte.

§ 2. Die Versuche verschiedener Forscher, die Abhängigkeit der Viskosität der Flüssigkeiten von der Temperatur analytisch auszudrücken, können nicht zu den glücklichen gezählt werden.

§ 3. Die in § 1 ausgesprochene Ansicht bringt auf den Gedanken, dass die Viskosität der Flüssigkeiten einfacher in der Funktion des spezifischen Volumens, als in derjenigen der Temperatur auszudrücken sei.

§ 4. Zwischen der Viskosität der Flüssigkeit η und dem spezifischen Volumen v lässt sich die Beziehung:

$$\eta = \frac{c}{v - \omega}$$

herstellen, wo c und ω die für die gegebene Flüssigkeit charakteristischen Konstanten sind.

§ 5. Zwecks einer bequemen Prüfung wird diese Formel in die folgende verwandelt:

$$v = \omega + \frac{c}{\eta}.$$

Letztere Formel kann bequem graphisch geprüft werden, indem auf den Koordinatenachsen die Werte von $\frac{1}{\eta}$ und v bei verschiedenen Temperaturen gezeichnet werden.

§ 6. Es werden hier die auf solche Weise konstruierten graphischen Darstellungen für 87 Stoffe angeführt, die von Thorpe und Rodger untersucht worden sind, ausserdem für Quecksilber (nach Koch) und Kohlensäure (nach Phillips).

§ 7. Ein besonderes Interesse stellt das Studium der innern Reibung bei Temperaturen höher als der gewöhnliche Siedepunkt dar (für Äthyläther, Äthylacetat und Benzol).

---

[1]) Vgl. Brillouin, Leçons sur la Viscosité II, S. 130.

§ 8. Fast für alle nicht associierten Flüssigkeiten bestätigt sich das Gesetz $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ in recht weiten Grenzen der Veränderung der Koordinaten (z. B. für Äthylacetat in einem Temperaturintervalle von mehr als 180°). — Associierte Flüssigkeiten gehorchen diesem Gesetze überhaupt nicht. — Für sehr dichte Gase scheint das Gesetz in demselben Masse wie für Flüssigkeiten anwendbar zu sein.

§ 9. Es werden hier die numerischen Werte der Konstanten c und ω für 66 Flüssigkeiten abgeleitet, die dem Gesetze $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ folgen. Dann werden für die gegebenen Werte von v diejenigen von η nach den Formeln berechnet und mit den beobachteten Werten von η verglichen. Die Abweichungen sind überhaupt recht gering; nur in seltenen Fällen überschreiten sie 1%.

§ 10. Das Gesetz $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ ist auch dann gültig, wenn η und v infolge der Veränderung des Drucks sich ändern. Prüfung für Kohlensäure, Äthyläther und Benzol.

§ 11. Dem Gesetze $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ entspringt die Folgerung $\frac{\omega}{v_1} + \frac{\beta}{\alpha} = 1$, wo v_1 das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Drucke = 1 Atmosphäre ist, β der Kompressibilitätskoeffizient, $\alpha = \frac{1}{\eta}\frac{d\eta}{dp}$ (p = Druck).

§ 12. Die Konstante ω kann formell definiert werden als das spezifische Volumen der Flüssigkeit, wenn die Viskosität derselben unendlich gross ist. Deshalb nennt der Verfasser ω das Grenzvolumen, $v - \omega$ das freie Volumen. In Wirklichkeit ist ω eine vermittelnde Grösse zwischen den Volumina des flüssigen und festen Stoffs bei der Erstarrungstemperatur. Die Konstante c kann (ebenfalls formell) als der Wert des Koeffizienten der innern Reibung bei freiem Volumen, gleich 1 definiert werden.

§ 13. Merkliche Abweichungen vom Gesetze $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ entsprechen den verhältnismässig allergeringsten Werten des freien Volumens. Hieraus folgt: bei zu grosser gegenseitiger Nähe der Moleküle wird das Gesetz $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ weniger genau.

§ 14. Für alle dem Gesetze $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ folgenden Stoffe beträgt das Grenzvolumen ω ungefähr 0·307 des kritischen Volumens. Es ist dem Parameter b der van der Waalsschen Gleichung nahe.

§ 15. Das Produkt aus ω und dem Molekulargewicht M oder das molekulare Grenzvolumen $M\omega$ besitzt einen additiven Charakter. Es werden die Werte der Inkremente ε berechnet, die den einzelnen chemischen Elementen entsprechen. Die Differenzen zwischen den beobachteten Werten von $M\omega$ und den aus den Inkrementen berechneten Werten überschreiten in 53 aus 66 Fällen 2 % nicht.

§§ 16—17. Auf Grund der Theorie der mechanischen Ähnlichkeit molekularer Systeme wird die Abhängigkeit der Konstanten c von den kritischen Grössen der Flüssigkeit oder von den Parametern der Gleichung von van der Waals abgeleitet. Es wird auch eine veränderte Abhängigkeit, empirischen Ursprungs, vorgeschlagen. Es stellt sich heraus, dass c jedenfalls der Quadratwurzel aus der „spezifischen Molekularattraktion“ a proportional ist. Durch das in §§ 14—17 Gesagte ist bewiesen, dass die Viskosität einer Substanz hauptsächlich durch ihre physikalischen Eigenschaften bedingt wird.

§ 18. Es wird die Abhängigkeit des Koeffizienten der innern Reibung von der Temperatur abgeleitet. Der Zusammenhang zwischen dem Gesetze $\eta = \frac{c}{v - \omega}$ und den Formeln von Graetz und Poiseuille.

§ 19. Der Zusammenhang zwischen der innern Reibung eines Körpers im flüssigen und gasförmigen Zustande.

§ 20. Eine Bemerkung über die Gestalt der thermokinetischen Zustandsfläche.

Moskau, Kaiserliche Universität.

Über Quadrupelpunkte.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 7 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 13.)

1. Es ist eine bekannte Tatsache, dass in einem System von zwei Komponenten heterogene Gleichgewichte auftreten können von zwei, drei und vier Phasen. Die Phasenregel besagt, daß die zweiphasigen Gleichgewichte bivariant, die dreiphasigen monovariant und die vierphasigen nonvariant sind. Haben wir also ein Gleichgewicht von zwei Phasen, dann können wir in bestimmten Grenzen noch zwei Eigenschaften willkürlich wählen ehe der Zustand ein bestimmter ist; wählen wir eine bestimmte Temperatur, dann kann das zweiphasige Gleichgewicht noch bei einer unendlich grossen Zahl von Drucken auftreten. Bei einem dreiphasigen Gleichgewichte ist jedoch bei einer bestimmten Temperatur nur ein einziger Druck möglich. Wenn wir also in einer PT-Figur die Druck- und Temperaturwerte der heterogenen Gleichgewichte angeben, so liefern die zweiphasigen Gleichgewichte begrenzte Teile der Koordinatenfläche; die dreiphasigen Gleichgewichte liefern die sogenannten Dreiphasenlinien; das nonvariante vierphasige Gleichgewicht ist nur bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke möglich und liefert in der PT-Figur einen Quadrupelpunkt.

Wir wollen nun in erster Linie untersuchen, welche verschiedene Arten von Quadrupelpunkten in einem binären Systeme auftreten können. Die vier Phasen, welche in einem Quadrupelpunkt koexistieren, können gasförmig, flüssig oder fest sein, und die Zahl der möglichen Quadrupelpunkte wird also bestimmt durch die Zahl der Kombinationen von vier dieser möglichen Phasen. Nun ist in einem binären Systeme noch nie eine Entmischung in gasförmigem Zustande konstatiert; an den Kombinationen kann sich also nur eine gasförmige Phase beteiligen. Ebensowenig ist in einem binären System die Koexistenz von mehr als zwei verschiedenen flüssigen Phasen beobachtet; die Zahl der koexistierenden Flüssigkeiten beschränkt sich also auf zwei. Da jedoch die Zahl der möglichen festen Phasen in einem binären System grösser als

vier sein kann, konkludieren wir, dass wir die folgenden sechs Typen von Quadrupelpunkten unterscheiden müssen:

1. $S_1 + S_2 + S_3 + S_4$, 3. $S_1 + S_2 + L_1 + L_2$, 5. $S_1 + S_2 + L + G$,
2. $S_1 + S_2 + S_3 + L$, 4. $S_1 + S_2 + S_3 + G$, 6. $S + L_1 + L_2 + G$.

wo S eine feste, L eine flüssige und G eine gasförmige Phase darstellt.

In jedem Quadrupelpunkte tritt in der PT-Figur die Schneidung von vier Dreiphasenlinien auf. Betrachten wir z. B. den meist bekannten Quadrupelpunkt 5, welcher u. a. in der PT-Projektion der einfachen Raumfigur Bakhuis Roozebooms auftritt[1]), dann schneiden die Dreiphasenkurven $S_1 + S_2 + L$, $S_1 + S_2 + G$, $S_1 + L + G$ und $S_2 + L + G$ sich in diesem Quadrupelpunkte. Es ist ja klar, daß der Quadrupelpunkt, wo alle vier Phasen stabil nebeneinander auftreten, ein Punkt sein muss von jeder der vier genannten Dreiphasenkurven. Jede dieser Linien wird im Quadrupelpunkte in zwei Teile zerschnitten; der eine Teil liefert die stabile Koexistenz der drei bezüglichen Phasen; der andere Teil liefert Zustände, welche mit Bezug auf die vierte Phase metastabil sind, welche jedoch durch Verzögerung bisweilen über bedeutende Strecken realisiert werden können. Es erhebt sich nun die Frage, wo die stabilen und die metastabilen Teile dieser Dreiphasenkurven enden. Es ist deutlich, dass das Ende einer Dreiphasenkurve erstens auftreten kann am Ende des Diagramms. Das PT-Diagramm hat nach unsern kinetischen Betrachtungen eine Begrenzung beim absoluten Nullpunkt. Nach höhern Temperaturen kann vielleicht ebenfalls eine Grenze auftreten; Temperaturen, welche höher sind als diejenigen, bei welchen die Moleküle sich mit der Geschwindigkeit des Lichtes bewegen, sind nicht denkbar: dies Grenze würde jedoch bei so extrem hoher Temperatur liegen, dass wir diese ganz ausser Betracht lassen können. Bei den Druckwerten besteht keine Andeutung einer Grenze. Die beiden andern Grenzen des Systems sind die Konzentrationen der beiden Komponenten. Eine Dreiphasenkurve kann also ihr Ende finden bei $x = 0$ und bei $x = 1$, d. h. in einem Tripelpunkte eines einheitlichen Stoffes. Zweitens kann bei Konzentrationen zwischen $x = 0$ und $x = 1$ das Ende einer Dreiphasenkurve auftreten durch Begegnung einer kritischen Linie. In einem solchen Schnittpunkt, dem kritischen Endpunkt, werden zwei der drei Phasen identisch in allen Eigenschaften; in einem solchen Punkte hat man also eigentlich Koexistenz von nur zwei Phasen.

Zusammenfassend kann man also behaupten, dass die Dreiphasen-

[1]) Heterogene Gleichgewichte II. 1. S. 103 u. f.

kurven bei endlichen Temperaturen und Drucken enden in kritische Punkte oder in Tripelpunkte der einheitlichen Stoffe.

Betrachten wir den obengenannten Quadrupelpunkt der Bakhuis Roozeboomschen Raumfigur (5), dann liegt das eine Ende der Dreiphasenkurve $S_1 + L + G$, das Ende des stabilen Teiles, im Tripelpunkte der ersten Komponente; das andere Ende, das Ende des metastabilen Teiles, liegt beim absoluten Nullpunkt. Auf gleicher Weise endet der stabile Teil der Kurve $S_2 + L + G$ im Tripelpunkt der zweiten Komponente, der metastabile Teil bei $T = 0$. Der stabile Teil der Kurve $S_1 + S_2 + G$ endet ebenfalls beim absoluten Nullpunkt; wo endet jedoch der metastabile Teil dieser Kurve? Die Komponenten haben in dieser Raumfigur keine Tripelpunkte, wo zwei feste Stoffe mit einer gasförmigen Phase koexistieren; die Kurve kann also nicht bei $x = 0$ und $x = 1$ enden. Eine Kontinuität zwischen einer festen und einer gasförmigen (resp. flüssigen) Phase ist noch nie konstatiert; eine Kontinuität zwischen den zwei festen Phasen ist in der gewöhnlichen Raumfigur unmöglich. Die Kurve $S_1 + S_2 + G$ kann also keiner kritischen Linie begegnen. Wir würden also konkludieren, dass diese Kurve sich unbegrenzt nach höhern Temperaturen und höhern und vielleicht niedrigern Drucken erstrecken würde. Doch ist dies nicht der Fall. Ich habe in einer im Jahre 1910 in den „Verslagen" der Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam erschienenen Arbeit[1]) nachgewiesen, dass diese Kurve kontinuierlich in die vierte Dreiphasenkurve $S_1 + S_2 + L$ übergeht. Folgt man der Dreiphasenkurve $S_1 + S_2 + G$ vom absoluten Nullpunkt nach höhern Temperaturen, dann wird der bei niedrigen Temperaturen stabile Teil nach Begegnung des Quadrupelpunktes metastabil; der Linie folgend, erreicht man einen Rückkehrpunkt, einen labilen Teil, einen zweiten Rückkehrpunkt und endlich den metastabilen Teil der Kurve $S_1 + S_2 + L$, welche nach Begegnung des Quadrupelpunktes stabile Zustände aufweist. Diese Kurve erstreckt sich dann im allgemeinen sehr schnell nach höhern Drucken $\left(\text{grosser positiver oder negativer Wert von } \frac{dp}{dT}\right)$. Dieser kontinuierliche Zusammenhang wird angegeben durch die Fig. 1, welche also die Lage von allen vier Dreiphasenkurven in der gewöhnlichen Raumfigur vollständig aufweist. Für den Beweis dieses kontinuierlichen Zusammenhanges und die dabei auftretenden Transformationen der Kurven verweise ich nach der obengenannten Abhandlung oder nach dem neuerschienenen zweiten Teile des

[1]) Verslagen. 25. Juni 1910. S. 229. (Proc. S. 158).

Lehrbuches der Thermodynamik von **van der Waals-Kohnstamm**, wo man eine Besprechung der Resultate der obengenannten Arbeit findet[1]).

2. In einer später erschienenen Arbeit habe ich die Untersuchung über den kontinuierlichen Zusammenhang der Dreiphasenkurven auch auf die andern in § 1 genannten Quadrupelpunkte ausgedehnt[2]). Weil diese Arbeit jedoch erst während der Drucklegung des zweiten Teiles der Thermodynamik erschienen ist und in diesem Werke deshalb nicht erwähnt wurde, will ich die Resultate dieser Arbeit in den folgenden Seiten besprechen.

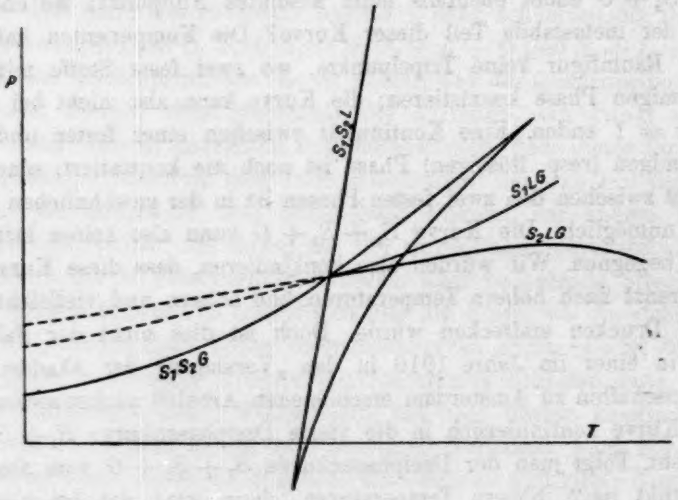


Fig. 1.

In erster Linie will ich bei den folgenden Betrachtungen annehmen, dass nur flüssige und gasförmige Phasen kontinuierlich miteinander zusammenhängen. Ich schliesse also das Auftreten einer vielleicht möglichen Kontinuität zwischen festen und flüssigen, resp. gasförmigen Phasen aus. Wenn es sich später ergeben wird, dass für den festen Zustand dieselbe Zustandsgleichung gilt als für Gase und Flüssigkeiten, und demzufolge kritische Punkte fest-flüssig, resp. fest-gasförmig auftreten können, dann wird man auch mit diesen Kontinuitäten Rechnung halten müssen. Dann würde man z. B. im Quadrupelpunkte 1 einen kontinuierlichen Zusammenhang zwischen den vier koexistierenden festen Stoffen annehmen müssen. Solange jedoch diese Kontinuität nicht experimentell nachgewiesen ist, scheint mir eine Besprechung dieser Mög-

[1]) § 156. S. 538 u. f.

[2]) Verslagen. 28. September 1912. S. 446. (Proc. S. 389).

lichkeit überflüssig, besonders weil die dann auftretenden Kontinuitäten einen sehr komplizierten Zusammenhang zwischen den Dreiphasenlinien verursachen würden.

Zweitens schliesse ich die Betrachtung einer Kontinuität zwischen festen Phasen aus; das Auftreten dieser Kontinuität ist wohl im System Natriumchlorid-Kaliumchlorid konstatiert[1]), aber solange es noch unbekannt ist, auf welche Weise die kristallographische Orientierung in die Zustandsgleichung des festen Stoffes eintritt, ist es m. E. unmöglich, den Zusammenhang der Dreiphasenlinien für diese Kontinuität festzulegen.

In den Quadrupelpunkten 1, 2 und 4 können keine Kontinuitäten auftreten zwischen den Dreiphasenlinien, weil der stetige Übergang flüssig-gasförmig keinen Zusammenhang dieser Linien verursachen kann. Von den drei andern Typen 3, 5 und 6 ist der Fall 5 schon in § 1 besprochen.

Die Eigenschaften vom Quadrupelpunkt 3 weichen nur wenig von denjenigen des Typus 5 ab. Im erstgenannten Punkte schneiden sich die Dreiphasenkurven $S_1 + S_2 + L_1$, $S_1 + S_2 + L_2$, $S_1 + L_1 + L_2$ und $S_2 + L_1 + L_2$; nur die zwei erstgenannten können kontinuierlich miteinander zusammenhängen. Um einen Einblick in diesen Zusammenhang zu erhalten, denken wir uns die $\psi - v - x$-Fläche von einem binären Systeme konstruiert bei einer Temperatur, wo zwei flüssige Schichten nebeneinander koexistieren können. Auf dieser Fläche finden wir die koexistierenden Phasen, indem wir eine Doppelberührungsebene über die Fläche rollen lassen; die Berührungspunkte beschreiben dann auf der ψ-Fläche die sogenannte Binodalkurve, welche die Grenze von stabilen und metastabilen Zuständen auf der ψ-Fläche angibt. Innerhalb dieser Kurve wird eine „Spinodalkurve" die Grenze der metastabilen und labilen Phasen angeben. Wir denken uns nun zwei feste Stoffe, z. B. die beiden Komponenten im festen Zustande, und wollen untersuchen, mit welchen flüssigen Phasen diese festen Stoffe bei der gegebenen Temperatur koexistieren können. Diese Phasen werden gefunden, indem wir durch die Punkte mit den Koordinaten ψ_{S_1}, v_{S_1}, x_{S_1} und ψ_{S_2}, v_{S_2}, x_{S_2} Berührungsebenen an die ψ-Fläche legen. Für jeden der beiden festen Stoffe bekommen wir dann auf der ψ-Fläche eine Binodalkurve, welche die mit fest koexistierenden fluiden Phasen aufweist. Diese beiden Binodalen werden sich nun in völliger Analogie mit den gleichnamigen beim Quadrupelpunkt 5 auftretenden Kurven in einem

[1]) Smits und Lobry de Bruyn. Nicht publiziert. Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 252 u. 253 (1913).

oder in drei Punkten schneiden; diese Schnittpunkte liefern die Dreiphasenkoexistenzen $S_1 + S_2 + L$. Der Übergang zwischen die Schneidungen in einem und in drei Punkten findet wieder statt durch eine Berührung der beiden Binodalkurven auf der obengenannten Spinodalkurve. Diese Bemerkungen, welche die grosse Analogie zwischen den Quadrupelpunkten 3 und 5 zeigen, werden genügen zur Konklusion, dass auch für diesen Fall die genannten Dreiphasenlinien $S_1 + S_2 + L_1$ und $S_1 + S_2 + L_2$ mittels eines labilen Teiles mit zwei Rückkehrpunkten miteinander zusammenhängen.

Wenn wir jedoch die Dreiphasenlinien $S_1 + L_1 + L_2$ und $S_2 + L_1 + L_2$ des Quadrupelpunktes 3 mit den korrespondierenden Linien $S_1 + L + G$ und $S_2 + L + G$ des Punktes 5 vergleichen, finden wir doch einen Unterschied. Beim Punkte 5 enden die beiden genannten Kurven in die Schmelzpunkte der beiden Komponenten, wenn wir wenigstens die gewöhnliche Raumfigur von Bakhuis Roozeboom betrachten. Beim Typus 3 können jedoch die Kurven $S_1 + L_1 + L_2$ und $S_2 + L_1 + L_2$ nicht bei $x = 0$ und $x = 1$ enden, weil bei diesen Konzentrationen keine Entmischung auftritt. Die Binodale wird für diesen Fall im allgemeinen eine völlig geschlossene Kurve sein mit zwei Faltenpunkten[1]. Jede der beiden Dreiphasenlinien besitzt dann in der PT-Projektion zwei kritische Endpunkte. Prinzipiell ist dieser Unterschied jedoch nicht. Das Auftreten von kritischen Endpunkten ist nicht auf den Fall 3 beschränkt; auch beim Quadrupelpunkt 5 ist es möglich, dass die Dreiphasenlinien $S_1 + L + G$ und $S_2 + L + G$ den Schmelzpunkt nicht erreichen, sondern eine kritische Linie begegnen. Diese Erscheinung, welche also beim Fall 3 eine allgemeine ist, ist für den Fall 5 von Smits im System Äther-Anthrachinon nachgewiesen[2].

3. Der Quadrupelpunkt $S + L_1 + L_2 + G$.

Während die Quadrupelpunkte 3 und 5 also anologe Erscheinungen veranlassen, weicht der allein zur Besprechung übrigbleibende Fall 6 in mehrern Hinsichten von den besprochenen ab. In den Punkten 3 und 5 war ja nur Kontinuität zwischen zwei der vier Phasen möglich; im Quadrupelpunkt 6 können jedoch die drei Phasen L_1, L_2 und G kontinuierlich ineinander übergeführt gedacht werden. Die Erscheinungen werden hier deshalb komplizierter, und es ist schon im voraus deutlich, dass der Zusammenhang der Dreiphasenlinien auf verschiedene Weisen

[1]) Siehe z. B. die Fig. 2.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 51, 193 (1905); 52, 587 (1905). van der Waals-Kohnstamm, Thermodynamik II. S. 552 u. f.

stattfinden kann. Die Fälle, welche wir für diesen Quadrupelpunkt unterscheiden müssen, können wir wieder auf einfache Weise ableiten aus den Untersuchungen von Prof. van der Waals über die heterogenen Gleichgewichte in binären Systemen. Es ist eine bekannte Tatsache, dass die kritische Linie beim Auftreten einer Längsfalte auf der $\psi - v - x$-Fläche sehr verschiedene Form haben kann.

In erster Linie können wir uns vorstellen, dass bei niedriger Temperatur nur eine Querfalte auf der ψ-Fläche auftritt, dass bei Erhöhung der Temperatur eine Längsfalte entsteht (innerhalb der Querfalte), dass diese bei weiterer Temperaturerhöhung aus der Querfalte hervordringt, um sich später wieder innerhalb dieser Falte zurückzuziehen und zu verschwinden bei einer Temperatur, welche niedriger liegt als die niedrigste kritische Temperatur der Querfalte. Dieser Fall, welchen wir bei den folgenden Betrachtungen den ersten nennen wollen, liefert eine kritische Linie, welche aus zwei völlig getrennten Teilen besteht; der eine Teil liegt bei höhern Temperaturen und zeigt die normale Gestalt, d. h. diejenige, welche auch bei Systemen ohne Entmischungserscheinungen auftritt; der andere Teil liefert in der PT-Projektion eine geschlossene Figur mit zwei heterogenen Doppelfaltenpunkten, welche die kritischen Erscheinungen auf der Längsfalte bei wechselnden Temperaturen angibt[1]).

Zweitens können wir uns vorstellen, dass die Längsfalte, welche auf derselben Weise wie oben aus der Querfalte hervorgedrungen ist, noch besteht weit oberhalb der Temperatur, bei welcher eine kritische Erscheinung auf der Querfalte auftritt. Dann tritt bei einer bestimmten Temperatur eine Änderung in dem Zusammenhang der Falten auf; die Längsfalte, welche bei niedrigen Temperaturen ganz geschlossen war, geht dann kontinuierlich in einen Teil der Querfalte über, während gleichzeitig der andere Teil der letztgenannten Falte, welche die kritische Erscheinung von einer der beiden Komponenten geliefert hat, sich schliesst, sich innerhalb der andern Falte zurückzieht und verschwindet. Diesen Fall wollen wir bei den weitern Betrachtungen den zweiten nennen[2]).

Ich habe nun untersucht, welche Erscheinungen auftreten können, wenn wieder eine Tangentialebene für fest-flüssig über die genannten ψ-Flächen rollt, und es hat sich ergeben, dass diese Erscheinungen für beide Fälle auf relativ einfacher Weise abgeleitet werden können. Bei

---

[1]) Dieser Fall ist ausführlich in § 107 der Thermodynamik von van der Waals-Kohnstamm beschrieben. Über die Bedeutung der Falten, siehe loc. cit. S. 406 und 407.

[2]) Thermodynamik §§ 110 und 111.

diesen Betrachtungen habe ich der Einfachheit willen angenommen, dass nur die Komponenten als feste Stoffe auftreten; das Auftreten von festen Stoffen von andern Konzentrationen liefert übrigens keine prinzipiellen Änderungen.

4. Der erste Fall.

Betrachten wir den Fall, den wir im vorigen Paragraphen den ersten genannt haben, dann können wir eine Übersicht der Erscheinungen erhalten mittels der Fig. 2. In dieser Figur ist angenommen, dass der Wert von $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ fortwährend positiv ist, dass der Druck also fortwährend von der ersten zur zweiten Komponente ansteigt bei konstant bleibendem Volumen. Die Längsfalte besitzt hier zwei kritische

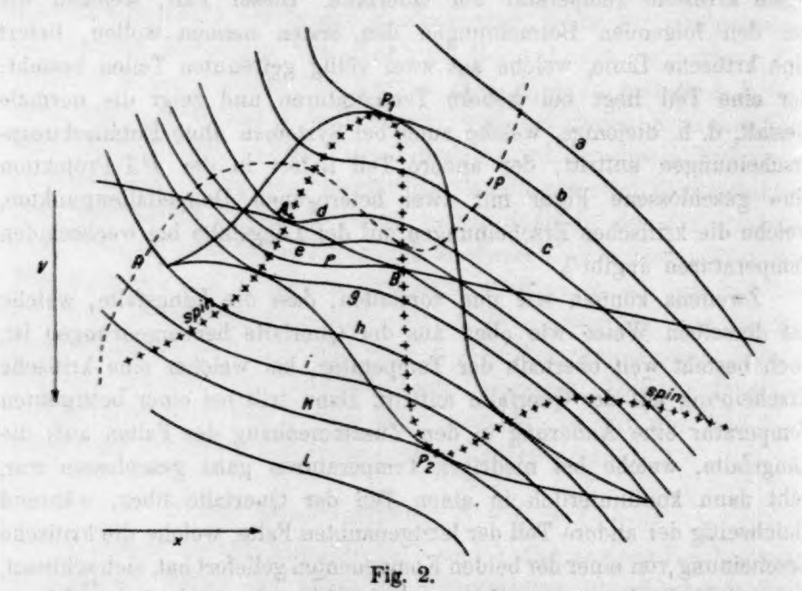


Fig. 2.

Punkte P_1 und P_2, wo Berührung der binodalen und spinodalen Linien auftreten. Von der Querfalte ist in der Figur nur die Flüssigkeitsbinodale angegeben; die Dampfbinodale, welche bei grössern Volumina liegt ist fortgelassen; sie besitzt zwei Rückkehrpunkte, welche die mit A und B koexistierenden Phasen angeben[1]). Hinsichtlich der relativen Lage der beiden Falten wissen wir, dass bei niedrigen Temperaturen die Längsfalte völlig innerhalb der Querfalte liegt, bei höhern Temperaturen

[1]) Thermodynamik § 103. Die Fig. 88 stimmt vollkommen mit der Fig. 2 dieser Abhandlung überein; nur die Richtung der x-Achse ist verschieden gewählt.

aus dieser hervordringt und bei noch höhern Temperaturen sich wieder innerhalb der Querfalte zurückzieht. Die Querfalte erstreckt sich bei allen diesen Temperaturen über die ganze Breite der Figur, da wir fortwährend unterhalb der kritischen Temperaturen der beiden Komponenten bleiben.

Wir wollen uns nun vorstellen, dass eine Tangentialebene für die Koexistenz fester neben fluiden Phasen über die ψ-Fläche rollt; als festen Stoff wählen wir die erste Komponente. Bei sehr niedriger Temperatur liegt die Kurve, welche von der Tangentialebene auf der ψ-Fläche beschrieben wird, in der rechten Seite der Figur; sie liefert also mit der binodalen Linie der Längsfalte, falls diese schon anwesend ist, noch keine Schnittpunkte. Dieser Zustand ist in der Figur durch die Kurve a angegeben; diese schneidet nur die Flüssigkeitsbinodale der Querfalte, und dieser Schnittpunkt weist die Flüssigkeit des Dreiphasengleichgewichts $S + L_2 + G$ an (wir deuten die an der linken Seite der Längsfalte auftretenden Flüssigkeiten mit L_1, die an der rechten Seite vorkommenden mit L_2 an). Bei Temperaturerhöhung tritt nun die Möglichkeit auf, dass die Binodale für fest-flüssig in Kontakt kommt mit der Binodale der Längsfalte. Wenn dies der Fall ist, wird eine Berührung im Faltenpunkte P_1 stattfinden; wenn die Berührung ja in einem andern Punkte der Binodale der Längsfalte stattfinden würde, dann würde mit dem festen Stoffe noch eine zweite Flüssigkeit koexistieren müssen, und es würde deshalb Schneidung und keine Berührung auftreten müssen. Dieser Zustand ist in der Fig. 2 angegeben durch die Kurve b[1]). Diese Linie geht also durch den stabilen Faltenpunkt der Längsfalte P_1 und schneidet die Binodale der Querfalte in zwei Punkten, von welchen nur der Flüssigkeitspunkt in der Fig. 2 angegeben worden ist. Bei höherer Temperatur wird dann eine Schneidung in vier Punkten folgen; es kommen dann auf der Binodalen für fest-flüssig (Linie c) zwei Schnittpunkte mit der Binodalen der Längsfalte und zwei mit derjenigen der Querfalte vor. Bei dieser Temperatur treten also zwei stabile Dreiphasengleichgewichte $S + L_1 + L_2$ und $S + L_2 + G$ auf; der Gleichgewichtszustand $L_1 + L_2 + G$ ist immer noch metastabil. In dieser Sachlage tritt keine prinzipielle Änderung ein, bis eine Berührung auftritt der Binodalen für fest-flüssig mit der Flüssigkeitsbinodalen im Punkte A; die

[1]) Bei Temperaturänderungen wird auch die Lage der Binodalen der Längs- und Querfalte sich ändern. Da jedoch die relative Lage dieser Kurven bei allen betrachteten Temperaturen prinzipiell dieselbe bleibt, habe ich, um alle Erscheinungen in einer Figur angeben zu können, die Lage von beiden Kurven konstant gehalten und nur eine Verschiebung der Binodale für feste und flüssige Phasen angegeben.

Linie d, welche den letztgenannten Zustand angibt, geht dann durch den rechts gelegenen Rückkehrpunkt von der nicht in der Figur angegebenen Dampfbinodalen der Querfalte. Dann folgt ein Temperaturtrajekt, wo sechs Schnittpunkte mit der Binodalen der Querfalte und noch immer zwei mit derjenigen der Längsfalte auftreten; bei diesen Temperaturen treten also fünf Dreiphasengleichgewichte auf. Dieser Trajekt endet bei der Temperatur der Kurve f, wo wiederum Berührung mit der Flüssigkeitsbinodalen der Querfalte stattfindet (in B), und diese Linie durch den links gelegenen Rückkehrpunkt der Dampfbinodalen geht. In dem genannten Trajekt findet sich die Koexistenz von vier Phasen, welche also in der PT-Projektion den Quadrupelpunkt liefert; dieser Zustand wird durch die Kurve e angegeben. Bei höhern Temperaturen treten wieder vier Schnittpunkte auf, bis die Temperatur diejenige von der Linie g erreicht, wo eine Berührung mit der Längsfalte auftritt. Dann folgen wieder acht Schnittpunkte, von welchen sechs auf der Binodalen der Längsfalte auftreten. Oberhalb der Temperatur von h (Kurve i) findet man zwei Schnittpunkte mit der Längsfalte und zwei mit der Querfalte. Endlich wird in der Linie k die Temperatur erreicht, wo Berührung im Faltenpunkte P_2 stattfindet. Bei noch höherer Temperatur schneidet die Binodale für fest-flüssig diejenige der Längsfalte nicht mehr, und wird die letztgenannte Falte sich in die Querfalte zurückziehen.

Wenn wir nun an der Hand der obenstehenden Betrachtungen die bei jeder Temperatur auftretenden Dreiphasengleichgewichte in ein PT-Diagramm eintragen, dann erhalten wir die Fig. 3. Die Temperaturen, bei welchen die Schneidungen in der Fig. 2 angegeben wurden, sind in der Fig. 3 mit denselben Buchstaben angedeutet. Die Dreiphasenlinie $L_1 + L_2 + G$ behält die Gestalt, welche die Kurve besitzt, wenn kein fester Stoff auftritt; ein Teil derselben, welcher in der Figur gestrichelt angegeben ist, ist jedoch metastabil geworden. Die Dreiphasenlinien $S + L_1 + L_2$ und $L_1 + L_2 + G$ besitzen beide zwei Faltenpunkte, von welchen der eine stabil, der andere metastabil oder labil ist. Ausserdem besitzt die erstgenannte Linie einen Teil mit zwei Rückkehrpunkten, welche korrespondieren mit den beiden Punkten, wo die Linien g und h in Fig. 2 die spinodale Kurve schneiden. Die beiden andern Dreiphasenkurven $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$ gehen kontinuierlich mittels eines ähnlichen Teiles mit zwei Rückkehrpunkten, welche mit A und B von Fig. 2 korrespondieren, ineinander über. Dass hier wirklich Rückkehrpunkte auftreten, kann auf einfache Weise nachgewiesen werden; diese Sachlage wird immer auftreten, wenn zwei binodale Kurven sich tangieren in einem Punkte der spinodalen Linie, Faltenpunkte ausge-

nommen. Wählen wir die Temperatur nur ein wenig verschieden von derjenigen, bei welcher die Berührung auftritt, dann wird, wenn die Richtung der Temperaturänderung gut gewählt ist, eine Schneidung auftreten der Binodalen; in der $V-x$-Figur findet man dann zwei Dreiphasendreiecke, welcher Eckpunkte bei Annäherung der Berührungstemperatur sich nähern, um bei der genannten Temperatur zusammen zu fallen. Betrachten wir z. B. die Schneidungen einer Linie zwischen

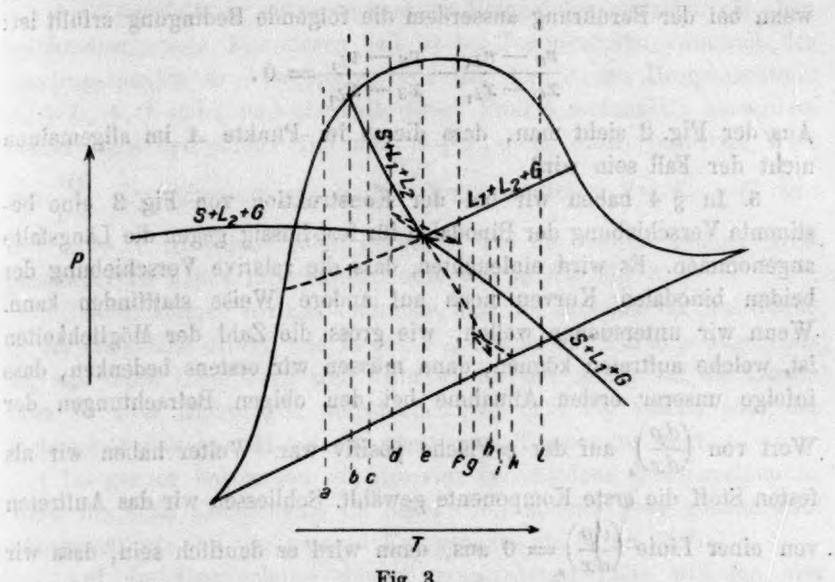


Fig. 3.

d und e mit der Binodalen der Querfalte (Fig. 2), dann werden bei Temperaturerniedrigung die beiden Phasen L_1, die beiden Phasen G und die beiden festen Phasen zusammenfallen. Der Wert von $\frac{dp}{dT}$ für beide Dreiphasengleichgewichte wird angegeben durch die Gleichung[1]):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(x_S - x_{L_1})(\eta_G - \eta_{L_1}) - (x_G - x_{L_1})(\eta_S - \eta_{L_1})}{(x_S - x_{L_1})(v_G - v_{L_1}) - (x_G - x_{L_1})(v_S - v_{L_1})}.$$

Alle Grössen, welche im zweiten Gliede dieser Gleichung vorkommen, beziehen sich auf die drei koexistierenden Phasen. Es ist nun klar, dass bei Annäherung zur Berührungstemperatur die beiden Phasen L_1, die zwei Phasen G und die beiden festen Stoffe fortwährend weniger in Eigenschaften voneinander abweichen, und dass bei der Temperatur, bei welcher Berührung stattfindet, die Grössen des zweiten

[1]) Thermodynamik. S. 371. Gleichung 4.

Glieds sich auf identische Phasen beziehen. Für beide Dreiphasenäste wird also der Wert von $\frac{dp}{dT}$ derselbe, und es tritt also ein Rückkehrpunkt in der PT-Projektion auf. Nur müssen wir bei dieser Konklusion noch bedenken, dass der Wert von $\frac{dp}{dT}$ bei dieser Berührung im allgemeinen nicht unendlich gross werden kann. Dies würde der Fall sein, wenn bei der Berührung ausserdem die folgende Bedingung erfüllt ist:

$$\frac{v_G - v_{L_1}}{x_G - x_{L_1}} - \frac{v_S - v_{L_1}}{x_S - x_{L_1}} = 0 .$$

Aus der Fig. 2 sieht man, dass dieses im Punkte A im allgemeinen nicht der Fall sein wird.

5. In § 4 haben wir bei der Konstruktion von Fig. 3 eine bestimmte Verschiebung der Binodalen für fest-flüssig gegen die Längsfalte angenommen. Es wird einleuchten, dass die relative Verschiebung der beiden binodalen Kurven noch auf andere Weise stattfinden kann. Wenn wir untersuchen wollen, wie gross die Zahl der Möglichkeiten ist, welche auftreten können, dann müssen wir erstens bedenken, dass infolge unserer ersten Annahme bei den obigen Betrachtungen der Wert von $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ auf der ψ-Fläche positiv war. Weiter haben wir als festen Stoff die erste Komponente gewählt. Schliessen wir das Auftreten von einer Linie $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v = 0$ aus, dann wird es deutlich sein, dass wir eine Übersicht von allen möglichen Fällen bekommen, wenn wir fortwährend $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ positiv und als festen Stoff beide Komponenten wählen. Wenn ja $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ negativ, und der feste Stoff die zweite Komponente ist, bekommen wir dieselben Erscheinungen als für den Fall, dass $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ positiv ist, und die erste Komponente als fester Stoff auftritt.

Wenn wir also $\left(\frac{dp}{dx}\right)_v$ immer positiv wählen, ist die Lage der Längsfalte immer diejenige, welche in der Fig. 2 gezeichnet wurde. Die Unterschiede zwischen den möglichen Typen werden also verursacht, indem erstens die beiden Komponenten als feste Phasen auftreten können, und zweitens, indem die relative Verschiebung der binodalen Kurven auf verschiedene Weise stattfinden kann.

Tritt die erste Komponente als fester Stoff auf, dann sehen wir

in der Fig. 2 eine zweite Möglichkeit, wenn wir uns vorstellen, dass die Binodale für fest-flüssig ihre Form a bei Temperaturerhöhung behält, und dann an der rechten Seite von a eine Längsfalte entsteht, welche, sich bei höhern Temperaturen ausdehnend, die Linie für fest-flüssig einholt. Es ist deutlich, dass bei niedriger Temperatur die Berührung dann nicht im stabilen Faltenpunkte P_1, sondern im labilen Faltenpunkte P_2 auftritt, und dass bei steigender Temperatur die Schneidungen mit der Längsfalte in entgegengesetzter Reihenfolge auftreten als oben beschrieben wurde. Für diesen Fall ist bei Temperaturen unterhalb des Quadrupelpunkts in Abweichung von der Fig. 3 die Dreiphasenlinie $L_1 + L_2 + G$ stabil und oberhalb dieses Punkts metastabil; ausserdem besitzt dann der stabile Teil von $S + L_1 + L_2$ einen positiven Wert von $\frac{dp}{dT}$. Der Zusammenhang der Dreiphasenlinien $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$ ist jedoch nicht geändert, und die beiden andern Dreiphasenkurven haben ihre Faltenpunkte wie in der Fig. 3.

Endlich können wir uns vorstellen, dass die Binodale für fest-flüssig in die Längsfalte dringt, wie in der Fig. 2 von der Kurve p angegeben ist, und diese Linie kann sich dann wieder mit Bezug auf die Längsfalte in zwei Richtungen verschieben, so dass der stabile oder der metastabile Faltenpunkt bei der niedrigsten Temperatur liegt.

Im ganzen bekommen wir also vier verschiedene Quadrupelpunkte, wenn die erste Komponente als fester Stoff auftritt; eine gleiche Zahl bekommen wir mit der zweiten Komponente als festen Stoff.

Auf die Besprechung dieser verschiedenen Fälle will ich hier nicht weiter eingehen, besonders weil bei allen diesen Möglichkeiten das in § 4 erhaltene Resultat ungeändert bestehen bleibt, dass nämlich die beiden Dreiphasenkurven $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$ kontinuierlich zusammenhängen, und dass auf den beiden andern Kurven zwei kritische Punkte vorkommen. Doch war es m. E. nicht ohne Nutzen, eine Übersicht von den verschiedenen Typen zu geben, weil das Auftreten von diesen Typen kein seltenes sein wird, da in beinahe jedem System, wo eine Entmischung bestehen bleibt bis unterhalb der Schmelzpunkte der Komponenten, diese Quadrupelpunkte auftreten müssen.

6. Der zweite Fall.

Im zweiten Falle haben wir angenommen, dass die Längsfalte bestehen bleibt bis oberhalb der niedrigsten kritischen Temperatur der Querfalte. Eine der beiden Komponenten hat also dann den kritischen Zustand erreicht, und bei diesen Temperaturen ist also nur das Auf-

treten der andern Komponente als feste Phase möglich. Wenn wir also nur den Fall betrachten, dass $\left(\frac{dp}{dx}\right)_s$ positiv ist, dann kann nur die erste Komponente als feste Phase auftreten, weil die zweite Komponente gewöhnlich die niedrigste kritische Temperatur besitzen wird. Weiter wissen wir, dass in diesem Falle eine Transformation in dem Zusammenhang der Falten stattfindet, welche in der Fig. 4 gezeichnet ist. Wir müssen uns nun vorstellen, dass bei niedriger Temperatur dieselben Erscheinungen auftreten als in § 4 beschrieben wurden (Linien *a*, *b* und *c* von Fig. 2), und dann die Transformation der Fig. 4 auftritt. Findet dies statt, ehe

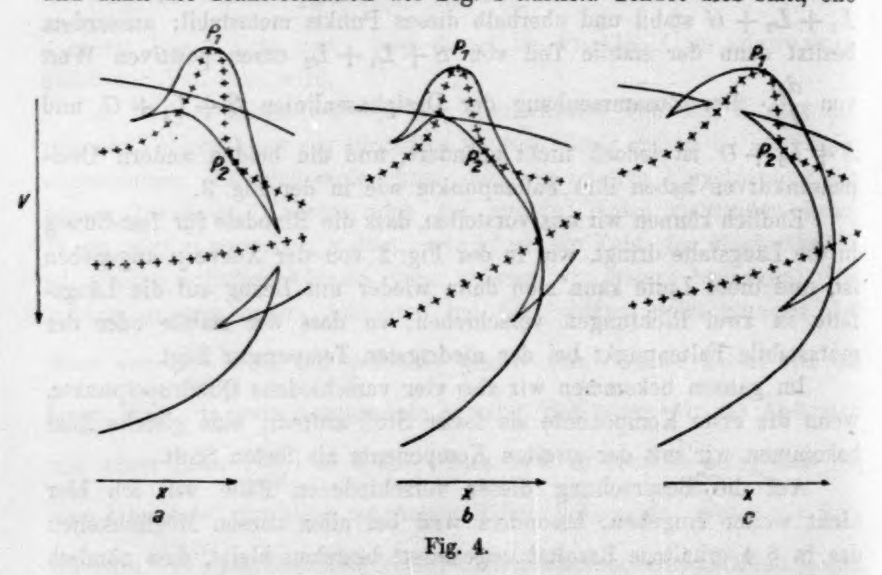


Fig. 4.

der Zustand *g* (Fig. 2) erreicht ist, dann ist es deutlich, dass die Flüssigkeitspunkte der Dreiphasenlinie $S + L_1 + L_2$ bei niedriger Temperatur auf der Binodalen der Längsfalte liegen, aber dass bei der Transformation der Ast, auf welchem L_1 und L_2 liegen, mit dem Dampfast zusammenfliesst. Bei Erhöhung der Temperatur geht also die Dreiphasenlinie $S + L_1 + L_2$ kontinuierlich in die Kurve $S + L_1 + G$ über. Die Punkte L_2 und G der Dreiphasenlinie $S + L_2 + G$, welche bei niedriger Temperatur auf der Binodalen der Querfalte liegen, befinden sich bei der Transformation auf der sich abschnürenden Falte; die Dreiphasenkurve $S + L_2 + G$ findet deshalb ihr Ende im labilen Faltenpunkte P_2, wo die Binodale für fest-flüssig die abgeschnürte Binodale tangiert. Ohne weiter auf die Einzelheiten einzugehen, wird es m. E. deutlich sein, dass die Fig. 5 die für diesen Fall gültige *PT*-Projektion angibt. Dass

hier wiederum ein Übergang mittels eines Teils mit zwei Rückkehrpunkten auftritt, kann auf vollkommen analoge Weise als bei dem in § 4 beschriebenen Falle nachgewiesen werden.

7. Es wird aus dem Obenstehenden deutlich sein, dass die Zahl der möglichen Fälle bei der in § 6 beschriebenen Sachlage kleiner wird als bei dem in den §§ 4 und 5 beschriebenen ersten Falle, weil nur eine der beiden Komponenten als fester Stoff auftreten kann, dass hingegen die Transformation der Falten wieder eine Komplikation mitbringt.

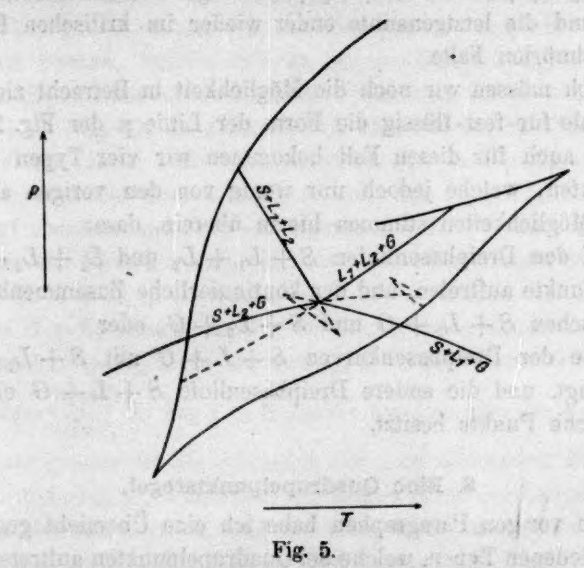


Fig. 5.

Im § 6 haben wir die Transformation stattfinden lassen, ehe der Zustand g erreicht war; liegt jedoch die Temperatur von g niedriger als diejenige der Transformation, dann endet die Dreiphasenkurve $S + L_1 + L_2$ wieder im labilen Faltenpunkte P_2; wir erhalten dann, wiewohl die Gestalt der kritischen Linie eine ganz andere ist als in § 4, denselben Zusammenhang der Dreiphasenlinien $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$ als dort beschrieben wurde, und zwei kritische Punkte auf $S + L_1 + L_2$ und $L_1 + L_2 + G$.

In völliger Analogie mit § 5 können wir uns wieder vorstellen, dass die Längsfalte auftritt und transformiert, nachdem die Binodale für fest-flüssig schon nach der linken Seite der Figur verschoben ist und dann diese Binodale einholt. Hier müssen wir dann wieder zwei Fälle unterscheiden, nämlich dass die Transformation auftritt bevor oder nachdem der Zustand g erreicht ist. Im ersten Falle wird die Dreiphasenlinie, welche im labilen Faltenpunkte anfängt, im kritischen Punkte

P_3 der von der Seite losgelassenen Querfalte enden, und tritt ein stabiler kritischer Endpunkt auf mit den Eigenschaften, welche von Smits im System Äther—Anthrachinon beschrieben sind. Die Dreiphasenlinie $S + L_1 + G$ geht dann kontinuierlich in die Linie $S + L_1 + L_2$ über. Findet jedoch die Transformation nach dem Zustand g statt, dann wird die Dreiphasenlinie, welche in P_2 entstanden ist, in die Linie $S + L_1 + L_2$ übergehen und im stabilen Faltenpunkte P_1 enden; die Dreiphasenkurven $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$ hängen dann kontinuierlich zusammen, und die letztgenannte endet wieder im kritischen Endpunkte der abgeschnürten Falte.

Endlich müssen wir noch die Möglichkeit in Betracht ziehen, dass die Binodale für fest-flüssig die Form der Linie p der Fig. 2 besitzen kann, und auch für diesen Fall bekommen wir vier Typen von Quadrupelpunkten, welche jedoch nur wenig von den vorigen abweichen.

Alle Möglichkeiten stimmen hierin überein, dass:

1. auf den Dreiphasenlinien $S + L_1 + L_2$ und $L_1 + L_2 + G$ zwei kritische Punkte auftreten, und der kontinuierliche Zusammenhang stattfindet zwischen $S + L_1 + G$ und $S + L_2 + G$, oder

2. eine der Dreiphasenkurven $S + L + G$ mit $S + L_1 + L_2$ zusammenhängt, und die andere Dreiphasenlinie $S + L + G$ einen oder zwei kritische Punkte besitzt.

8. Eine Quadrupelpunktsregel.

In den vorigen Paragraphen habe ich eine Übersicht gegeben von den verschiedenen Typen, welche bei Quadrupelpunkten auftreten können, wo die beiden Komponenten die festen Phasen sind. Das Auftreten von Mischkristallen und Verbindungen liefert keine prinzipiellen Änderungen. Doch würden wir hier noch andere Typen finden, als oben genannt wurden; bei den obenstehenden Betrachtungen haben wir dem festen Stoff ja immer die grösste oder kleinstmögliche Konzentration gegeben; die Möglichkeit, dass die Konzentration des festen Stoffs zwischen denjenigen der koexistierenden Flüssigkeits- und Dampfphasen liegt, wurde ausgeschlossen. Auch für diese Fälle würde man also, um eine vollständige Übersicht der Erscheinungen zu gewinnen, die ψ-Fläche konstruieren müssen. Für praktische Zwecke können wir meistens diesen mehr komplizierten Weg vermeiden; die Gefahr wird dann jedoch gross, dass man Fälle als möglich betrachtet, welche an der Hand der ψ-Fläche sich als unmögliche ergeben. Um diese Gefahr zu vermeiden und an der andern Seite den komplizierten Weg via der ψ-Fläche überflüssig zu machen, will ich den Verband zwischen der relativen

Lage der Dreiphasenkurven und den Konzentrationen der koexistierenden Phasen durch die folgende Regel angeben:

Der Raum, welcher in der *PT*-Projektion keine metastabilen Verlängerungen von Dreiphasenkurven besitzt, umfasst die Koexistenzen von Phasen von aufeinander folgender Zusammensetzung[1]).

Der Sinn dieser Regel erhellt vielleicht am einfachsten aus der Fig. 3. Erstens müssen wir bedenken, dass in dem Raum zwischen zwei stabilen Dreiphasenkurven die Zweiphasenkoexistenz auftritt von den beiden Phasen, welche sich an beiden Dreiphasengleichgewichten beteiligen. Betrachten wir z. B. die Dreiphasenkurven $S + L_1 + L_2$ und $L_1 + L_2 + G$ (Fig. 3), dann sehen wir, dass die beiden Phasen L_1 und L_2 auf beiden Linien auftreten; zwischen den beiden genannten Dreiphasenkurven findet man also die Koexistenz $L_1 + L_2$; aber derselbe Raum liegt ebenfalls zwischen den Kurven $S + L_2 + G$ und $L_1 + L_2 + G$, welche also die Phasen L_2 und G gemeinschaftlich haben und zwischen den Kurven $S + L_1 + L_2$ und $S + L_1 + G$, welche die Zweiphasenkoexistenz $S + L_1$ einschliessen. In dem genannten Raum treten also die Koexistenzen $S + L_1$, $L_1 + L_2$ und $L_2 + G$ auf. Wenn wir weiter bedenken, dass $\left(\frac{dp}{dx}\right)_T$ in der Fig. 3 positiv ist, dass also die Konzentration des Dampfs grösser ist als diejenige der koexistierenden Flüssigkeiten, dass die Flüssigkeiten, welche an der linken Seite der Längsfalte liegen, mit L_1 angedeutet wurden, und die erste Komponente als fester Stoff auftritt, dann ergibt sich, dass die Reihenfolge der Phasen nach ihren x-Werten SL_1L_2G ist. Die drei genannten Koexistenzen beziehen sich also auf Phasen von aufeinander folgender Zusammensetzung. Aus der Fig. 3 sehen wir, dass in dem Raum zwischen den Kurven $S + L_1 + L_2$ und $L_1 + L_2 + G$ keine metastabile Verlängerungen von Dreiphasenkurven auftreten; die obengenannte Regel trifft also für diesen Fall zu.

9. Um einen Beweis für die obengenannte Regel zu liefern, wollen wir die Phasen im Quadrupelpunkte, nach aufsteigenden x-Werten geordnet, angeben durch 1, 2, 3 und 4. Der Aggregatzustand dieser Phasen bleibt ganz willkürlich. Die stabilen Teile der vier Dreiphasenlinien $1 + 2 + 3$, $1 + 2 + 4$, $1 + 3 + 4$ und $2 + 3 + 4$ teilen den Raum rings um den Quadrupelpunkt in vier Stücke, welche Zweiphasenkoexistenzen

[1]) Fast gleichzeitig mit dem Erscheinen meiner holländischen Publikation (Verslagen 28. Sept. 1912, S. 446 [Proc. S. 389]) ist von Prof. Schreinemakers eine ähnliche Regel abgeleitet worden. Siehe Zeitschr. f. physik. Chemie 82, 59 (1913). Seine Ableitung weicht jedoch völlig von der hier beschriebenen ab.

angeben. Ausserdem wissen wir, dass jede Dreiphasenkurve die Grenze bildet von drei Zweiphasengebieten, und dass also an der einen Seite der Dreiphasenkurve ein, an der andern Seite zwei Räume auftreten, wo jedesmal eine Kombination von zwei der drei Phasen im Gleichgewicht ist. In erster Linie ist es nun deutlich, dass kein einziger Zweiphasenraum einen Winkel am Quadrupelpunkt besitzen kann, welcher grösser ist als 180°. Wäre dies so, dann würde man eine Dreiphasenkurve durch den Quadrupelpunkt verlängern können, und diese metastabile Fortsetzung würde dann liegen in dem Gebiete, wo zwei der drei Phasen stabil koexistieren; auf der Dreiphasenkurve würde dann jedoch neben diesen zwei auch die dritte stabil auftreten müssen, was unmöglich ist, weil die Verlängerung metastabile Zustände aufweist.

Jeder Quadrupelpunkt, welcher eine Zweiphasenkoexistenz besitzt mit einem Winkel am Quadrupelpunkt, welcher grösser ist als 180°, ist also unmöglich. Wenn wir dies beachten, dann lässt sich die obengenannte Regel leicht ableiten. Wir betrachten dann zuerst die Koexistenz der Phasen mit dem grössten Unterschiede in der Zusammensetzung, also $1+4$; diese Koexistenz wird sich über die ganze Breite der PTx-Raumfigur erstrecken, d. h. diese Koexistenz bildet einen Raum, welcher von der ganzen Breite der Vierphasenlinie in der PTx-Raumfigur begrenzt wird. Bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke ist hier also keine andere Koexistenz von zwei Phasen stabil möglich. Die beiden andern Gleichgewichte, $1+2$ und $2+4$, welche an der Dreiphasenlinie $1+2+4$, und die Gleichgewichte $1+3$ und $3+4$, welche an der Linie $1+3+4$ anschliessen, liegen also jedesmal an der andern Seite der genannten Linien in der PT-Projektion. In der Fig. 6 ist also durch die Lage des Gebiets $1+4$ diejenige der beiden Dreiphasenlinien AO und BO gegeben und damit auch die Lage der Gebiete $1+2$, $2+4$, $1+3$ und $3+4$. Es bleibt also nur noch die Frage, wo die beiden andern Dreiphasenlinien liegen. Wir können nun leicht einsehen, dass die rechts gelegene Linie OC die Koexistenz von $1+2+3$, und die Linie OD diejenige von $2+3+4$ angeben muss. Die Linie OC muss ja an der einen Seite das Gebiet $1+3$ oder das Gebiet $3+4$ begrenzen. Dies kann nur geschehen von der Dreiphasenlinie $1+2+3$, weil andernfalls ausserhalb $3+4$ auch das

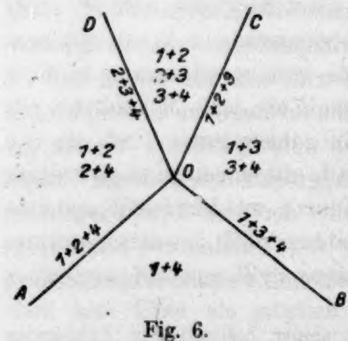


Fig. 6.

Gebiet 2 + 3 an derselben Seite der Dreiphasenlinie liegen würde, was nicht der Fall sein kann. Hiermit ist die Lage der Phasen völlig bestimmt. Im Gebiete *AOB* liegt also eine, in *BOC* und *DOA* zwei und in *COD* drei Zweiphasenkoexistenzen.

Der Winkel *AOB* soll nun die metastabilen Fortsetzungen der beiden Dreiphasenlinien *CO* und *DO* enthalten. Wenn ja die Verlängerung von *CO* in *DOA* liegen würde, dann würde der Raum 1 + 2 einen Winkel besitzen, welcher grösser ist als 180°; würde die Verlängerung von *DO* in *COB* liegen, dann würde das Gebiet 3 + 4 einen Winkel besitzen, welcher ebenfalls grösser ist als 180°. Es ist also bewiesen, dass nur eine solche Lage möglich ist, dass keine einzige Verlängerung in dem Winkel *COD* liegt. Und damit ist auch die obengenannte Regel bewiesen.

Aus dem Obenstehenden wird ausserdem erhellen, dass die Regel auch auf folgende Weise formuliert werden kann:

Deutet man die Phasen, nach ihren x-Werten geordnet, durch 1, 2, 3 und 4 an, dann liegt der Winkel ohne metastabile Verlängerungen zwischen den Dreiphasenlinien 1 + 2 + 3 und 2 + 3 + 4.

10. Anwendungen der Quadrupelpunktsregel.

Man kann die obengenannte Regel auf zweierlei Art anwenden; erstens kann man, wenn die Konzentrationen der koexistierenden Phasen bestimmte sind, leicht unterscheiden, welche Quadrupelpunkte möglich, und welche unmöglich sind, und in zweiter Linie hat man ein einfaches Mittel, um aus den Bestimmungen der Dreiphasenlinien direkt die Reihenfolge der Konzentrationen abzulesen.

Die Anwendungen der ersten Art sind natürlich viel zahlreicher als diejenigen der zweiten, weil es bis jetzt noch nur wenige Systeme gibt, in welchen die Lage von allen vier Dreiphasenkurven beim Quadrupelpunkt bekannt ist. Eine Anwendung der zweiten Art will ich in einer folgenden Abhandlung über das System Schwefelwasserstoff—Wasser besprechen.

Von den Anwendungen der ersten Art seien hier einige Beispiele erwähnt.

In der gewöhnlichen Bakhuis Roozeboomschen Raumfigur ist beim Quadrupelpunkt die Reihenfolge der Phasen $S_1 G L S_2$; der Quadrupelpunkt muss also in der PT-Projektion so gezeichnet werden, dass im Gebiete zwischen $S_1 + G + L$ und $G + L + S_2$ keine metastabilen Verlängerungen auftreten (siehe Fig. 1).

Betrachten wir den Quadrupelpunkt, wo eine dissociierende Verbindung im festen Zustande neben der wenigstflüchtigen Komponente, Flüssigkeit und Dampf besteht, dann können wir wieder mit Hilfe der genannten Regel auf einfache Weise ableiten, welche Quadrupelpunkte auftreten können. Wir wissen, dass dieser Quadrupelpunkt auf verschiedenen Teilen der Dreiphasenkurve Verbindung—Flüssigkeit—Dampf vorkommen kann. Betrachten wir den Fall, dass der Druck fortwährend von der ersten zur zweiten Komponente sinkt, und dass also die zweite Komponente als fester Stoff auftritt, dann kann der Quadrupelpunkt erstens so auf der Dreiphasenkurve liegen, dass weder ein Schmelzpunkt, noch ein Maximumsublimationspunkt stabil auftritt. In diesem Falle ist die Reihenfolge der Phasen $GLVS$, wo V die feste Verbindung und S die feste zweite Komponente angibt. Der Winkel ohne metastabile Verlängerungen liegt also zwischen $G + L + V$ und $L + V + S$, und darin kommen nach der ersten Formulierung der Regel die Koexistenzen $G + L$, $L + V$ und $V + S$ vor.

Tritt jedoch auf der Dreiphasenkurve die Verbindung der Schmelzpunkt auf, aber der Maximumsublimationspunkt nicht, dann ist die Reihenfolge $GVLS$; in dem Winkel zwischen den Kurven $G + V + L$ und $V + L + S$ finden wir also, ganz wie im vorigen Falle, keine metastabilen Fortsetzungen, aber zwischen beiden Linien finden wir nun die Koexistenzen $G + V$, $V + L$ und $L + S$. Dieser Fall tritt, wie bekannt, u. a. auf, wenn ein Salzhydrat, ehe es in das anhydrische Salz oder in ein anderes Hydrat übergeht, einen Schmelzpunkt erreicht.

Hat die Verbindung jedoch einen Schmelzpunkt und einen Maximumsublimationspunkt, dann ist die Reihenfolge $VGLS$, und tritt in dem Winkel zwischen $V + G + L$ und $G + L + S$, wo die Koexistenzen $V + G$, $G + L$ und $L + S$ vorkommen, keine metastabile Verlängerung auf.

An der Hand dieser Betrachtungen können meines Erachtens die genannten Quadrupelpunkte leicht konstruiert werden[1]).

Betrachten wir den Quadrupelpunkt von zwei Salzhydraten neben Flüssigkeit und Dampf, wo die Reihenfolge der Konzentrationen GLH_1H_2 ist, dann können nach der genannten Regel zwischen den Dreiphasenlinien $G + L + H_1$ und $L + H_1 + H_2$ keine metastabilen Fortsetzungen auftreten. Diese Bedingung gilt für den gewöhnlichen Fall, dass das wasserreiche Hydrat H_1 bei Temperaturerhöhung in das wasserärmere H_2 übergeht, aber auch für die sogenannten inversen Schmelzpunkte,

[1]) Siehe z. B. Smits, Zeitschr. f. physik. Chemie **54**, 513 (1906); Wuite, Zeitschr. f. physik. Chemie **78**, 71 (1911).

wo das umgekehrte Verhalten vorkommt. Für den erstgenannten Fall erheischt die Regel u. a., dass die Verlängerung von $H_1 + L + G$ bei niedrigerem Drucke liegt als der stabile Teil von $H_2 + L + G$ und umgekehrt, was, wie bekannt, auch wirklich der Fall sein muss.

Welche Quadrupelpunkte wir bei dem inversen Schmelzpunkte erwarten müssen, will ich hier etwas ausführlicher beschreiben. Denken wir uns den Übergang der beiden Salzhydrate ineinander so, dass das wasserreichere bei höhern Temperaturen besteht als das andere, dann muss bei Temperaturen oberhalb des Quadrupelpunkts die Dreiphasenlinie $G + L + H_1$, unterhalb desselben die Linie $G + L + H_2$ stabil sein. Wenn wir weiter bedenken, dass auf der Dreiphasenlinie $L + H_1 + H_2$ bei isobarer Wärmezufuhr die Transformation $H_2 + L \rightarrow H_1$ auftritt, und diese wahrscheinlich mit Volumkontraktion verknüpft ist, dass auf der Kurve $G + H_1 + H_2$ bei Wärmezufuhr die Transformation $H_2 + G \rightarrow H_1$ auftritt, und diese gewiss Kontraktion des Volumens liefert, dann wissen wir, dass die Linie $G + H_1 + H_2$ einen negativen Wert für $\frac{dp}{dt}$ besitzt und wahrscheinlich auch die Linie $L + H_1 + H_2$. Wenn wir dies annehmen, dann wird es einleuchten, dass dieser Quadrupelpunkt die Fig. 7 liefern muss, wo der Winkel zwischen $L + H_1 + H_2$ und $G + L + H_1$ keine metastabilen Verlängerungen enthält. Im System Cerosulfat—Wasser tritt nach den Versuchen von Koppel[1]) ein inverser Schmelzpunkt auf; hier muss also ein Quadrupelpunkt von der Fig. 7 auftreten; die ausserordentlich langsame Transformation dieser Hydrate macht jedoch hier die Bestimmung der Kurven $G + H_1 + H_2$ und $L + H_1 + H_2$ ganz unmöglich. Zum Schluss sei noch erwähnt, dass ein Quadrupelpunkt von der Art der Fig. 7 auch in dem System Eisen—Kohlenstoff angenommen werden muss[2]).

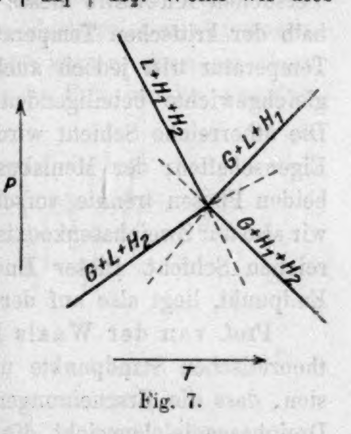


Fig. 7.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 41, 377 (1904).
[2]) Smits, Z. f. Elektroch. 18, 1081 (1912). Fig. 612 u. 613.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität.

Das System Äther–Wasser.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 13.)

1. Die Entmischung, welche im System Äther—Wasser auftritt, verursacht in der Nähe der kritischen Temperatur des Äthers merkwürdige Erscheinungen. Bei Temperaturen unterhalb 190° liegt das Dreiphasengleichgewicht von den zwei flüssigen Schichten neben Dampf bei höherem Drucke als die Tension der beiden Komponenten. Dies hat zur Folge, dass die Konzentration des Dampfes zwischen denen der beiden Flüssigkeiten liegt. Bei Temperaturerhöhung bleibt nach den Versuchen Kuenens dieses Dreiphasengleichgewicht bestehen bis oberhalb der kritischen Temperatur des Äthers[1]). Etwa 8° oberhalb dieser Temperatur tritt jedoch auch zwischen zwei der sich am Dreiphasengleichgewichte beteiligenden Phasen eine kritische Erscheinung auf. Die ätherreiche Schicht wird dann mit dem Dampfe identisch in allen Eigenschaften; der Meniskus, welcher bei niedriger Temperatur diese beiden Phasen trennte, verschwindet; oberhalb dieser Temperatur haben wir also nur Zweiphasenkoexistenz einer flüssigen Phase neben der wasserreichen Schicht. Dieser Endpunkt der Dreiphasenlinie, der kritische Endpunkt, liegt also auf der kritischen Linie des Systems.

Prof. van der Waals hat die Gestalt dieser kritischen Linie vom theoretischen Standpunkte untersucht und gelangte dabei zur Konklusion, dass die Erscheinungen, welche in Systemen auftreten, wo beim Dreiphasengleichgewicht die Konzentration der Dampfphase zwischen denjenigen der koexistierenden Flüssigkeiten liegt, erklärt werden können mittels einer kritischen Linie, welche zwei Temperaturminima und ein Temperaturmaximum besitzt[2]). Eins dieser Minima und das Maximum weisen Übergänge von metastabilen in labile Zustände auf und können

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **28**, 352 (1899).

[2]) van der Waals, Verslagen Akad. van Wetensch. Amsterdam. 30. Dez. 1911. S. 651 (Proc. S. 655); 27. Jan. 1912. S. 937 (Proc. S. 875); 26. Okt. 1912. S. 615 (Proc. S. 602). Eine kurze Beschreibung dieser Untersuchungen findet man in van der Waals-Kohnstamm, Thermodynamik. II. S. 397 f.

also nicht experimentell realisiert werden. Das andere Minimum kann jedoch an der Seite der Komponente, welche die niedrigste kritische Temperatur besitzt, im stabilen Gebiete auftreten. Beim System Äther—Wasser liegt der kritische Endpunkt bei höherer Temperatur als der kritische Punkt des Äthers; hier würde das Minimum der kritischen Linie also auf dem Teil dieser Kurve liegen müssen, welcher die beiden genannten Punkte verbindet, oder es würde ausserhalb der Figur auftreten, so dass die Kurve im stabilen Teil konvex zur x-Achse sein müsste. Aus den untenstehenden Versuchen wird sich ergeben, dass die Experimente mit dieser theoretischen Konklusion übereinstimmen.

2. Herstellung der Gemische. Beobachtungsmethode.

Reiner käuflicher Äther wurde zweimal mit konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt, zuerst über Natriumsulfat und dann über Natrium getrocknet. Vor der Herstellung der Gemische wurde jedesmal ein wenig der über Natrium stehenden Masse destilliert.

Der Apparat, welcher für die Füllung der Versuchsrohre benutzt wurde, ist in der Fig. 1 angegeben. Die beiden Komponenten wurden in dünnwandigen, mit Kapillaren versehenen Glaskügelchen abgewogen, in die Röhren A und B übergebracht, welche letztern dann am obern Ende zugeschmolzen wurden. Das Versuchsrohr ED, welches aus Verbrennungsröhrenglas hergestellt war, war mittels eines Kautschukschlauches mit Quecksilberverschluss F mit dem übrigen Teil des Apparates verbunden. Da die Versuche mit Gemischen angestellt wurden, welche einen grossen Überschuss an Äther besassen, war es erwünscht, mit ziemlich grossen Mengen Stoff zu arbeiten, da sonst die geringe Menge Wasser grössere Fehler in den Konzentrationen verursachen konnte. Zu diesem Zweck war das Versuchsrohr bei C stark aufgeblasen.

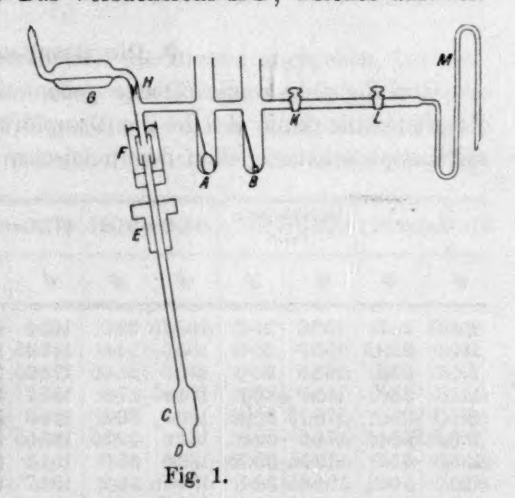


Fig. 1.

Der in Fig. 1 angegebene Teil der Apparatur war mittels der Spirale M mit zwei Röhren verbunden, welche mit Kokosnusskohle angefüllt

waren, mit einer Geisslerschen Röhre und einer Wasserstrahlpumpe, welche zur Evakuierung des ganzen Apparats dienten.

Als die Vorrichtung vollständig von Luft befreit war, wurde die Glaskugel, welche Wasser enthielt, durch Kühlung mit Kohlensäure und Alkohol, die andere durch Erwärmung zerbrochen und die beiden Stoffe in C und D mit Hilfe flüssiger Luft kondensiert. Die Luft, welche aus den Glaskugeln entwichen war, wurde dann mit Hilfe der Kokosnusskohle fortgeschafft. Das im Vakuum erhitzte Quecksilber wurde aus G durch die Kapillare H in kleinen Tropfen in die Röhre EC geschüttelt, die Verbindung bei F gelöst und das Versuchsrohr in der Pressbüchse befestigt.

Bei einigen Versuchen wurde die Wasser enthaltende Glaskugel mit der Kapillare in die Bohrung des Hahns K geschoben und nach Evakuierung durch Drehen des Hahns zerbrochen. Diese Arbeitsweise hat sich als sehr nützlich erwiesen bei der Herstellung von Gemischen von bestimmter Zusammensetzung. Die Kugel brauchte dann nicht so weit angefüllt zu werden als für die Zersprengung durch Abkühlung notwendig war, und die Herstellung von Gemischen von bestimmter Konzentration konnte demnach viel leichter ausgeführt werden.

Um die Cailletetröhre wurde ein Siedegefäss befestigt, in welchem Nitrobenzol unter wechselnden Drucken zum Sieden erhitzt wurde.

3. Die Resultate.

Die Fig. 2 und die Tabelle geben eine Übersicht der erhaltenen Resultate. Die Linie AC ist die Dampfdruckkurve des Äthers; BD ist die Dreiphasenkurve. Von den Gemischen, welche in der Tabelle und

Äther		Dreiphasen-linie		(1) $x = 0.024$		(2) $x = 0.051$		(3) $x = 0.118$		(4) $x = 0.1925$	
t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
156·9	20·0	150·3	21·2	160·75	22·2	165·5	24·9	163·1	25·5	164·15	26·95
160·9	21·45	155·9	23·5	165·5	24·0	173·45	28·3	169·7	28·4	175·45	32·7
165·5	23·1	161·5	26·0	170·5	26·05	179·35	31·15	177·9	32·5	184·1	37·65
171·1	25·3	165·9	28·1	174·85	27·9	185·7	34·3	185·1	36·4	192·7	43·05
177·3	27·9	170·15	30·45	180·2	30·4	189·3	36·1	189·55	38·9	196·5	45·55
180·8	29·55	174·5	32·8	184·6	32·55	193·55	38·4	191·5	40·05	196·4	45·3
185·3	31·7	179·55	35·75	189·5	35·0	194·1	38·6	193·0	40·95	196·15	45·0
190·5	34·2	184·85	39·1	191·75	36·2	193·7	38·2	194·7	41·9	194·95	44·0
193·9	36·1	190·15	42·65	192.7	36·7	192·85	37·65	194·85	41·9	193·75	43·2
		194·7	45·9	193·3	37·0	191·7	36·95	193·85	40·95	193·0	42·55
		199·1	49·2	194·0	37·3	190·2	36·1	192·1	39·65	190·9	41·0
		202·2	51·8	193·5	36·9			190·05	38·3		
				191·9	35·9						
				190·15	35·0						

der Fig. 2 mit den Ziffern 1 bis 10 angegeben sind, habe ich bei verschiedenen Temperaturen die Drucke bestimmt, bei welchen die Gasphase verschwand; diese Daten findet man in der Tabelle über den fettgedruckten Zahlen. Die letztern sind die Werte der kritischen Er-

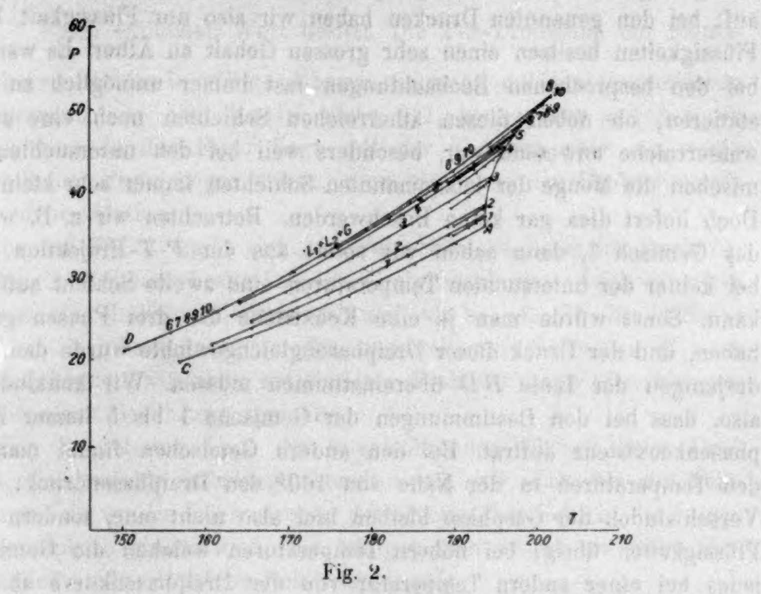


Fig. 2.

scheinungen. Unterhalb derselben sind die Drucke angegeben, bei welchen die ätherreiche Flüssigkeit eben vollständig verdampft war. Jedes Gemisch liefert also in der P-T-Figur eine Schlinge; die kritischen Punkte der Gemische sind in der Figur durch die kritische Linie AB verbunden.

(5) $x=0·226$		(6) $x=0·260$		(7) $x=0·275$		(8) $x=0·298$		(9) $x=0·300$		(10) $x=0·316$	
t	p	t	p	t	p	t	p	t	p	t	p
164·2	27·2	176·7	33·9	157·9	24·3	178·7	35·15	176·7	33·9	163·1	26·8
174·9	32·8	185·0	39·0	169·1	29·8	186·75	40·3	188·1	41·15	182·5	37·6
182·3	37·2	189·9	42·1	185·7	39·6	194·35	45·5	191·5	43·55	186·9	40·4
185·9	39·35	194·7	45·45	189·3	42·0	198·3	48·4	195·65	46·5	193·9	45·25
190·35	42·15	198·75	48·4	192·5	44·2	**200·8**	**50·4**	200·1	49·95	196·9	47·55
192·5	43·65	**199·35**	**48·9**	195·1	46·0	199·5	49·3	**201·0**	**50·65**	199·15	49·3
194·85	45·2	197·6	47·5	**200·1**	**49·7**	197·1	47·4	200·2	49·95	**201·9**	**51·55**
197·6	**47·1**	194·05	44·85	198·65	48·5	193·45	44·75	198·65	48·75	200·55	50·35
197·35	46·9	189·85	41·8	195·1	45·8	189·55	42·0	195·8	46·6	198·85	49·0
195·6	45·5			192·7	44·05			193·25	44·7		
192·05	42·85			190·0	42·2			191·4	43·4		
189·4	41·1										

Betrachten wir eins dieser Gemische, z. B. Nr. 3, dann sehen wir, dass zwischen den Temperaturen 163·1 und 194·85° die Drucke bestimmt wurden, bei welchen die Gasphase eben verschwunden war. Bei geringerer Druckerniedrigung tritt also hier partielle Verdampfung auf; bei den genannten Drucken haben wir also nur Flüssigkeit. Diese Flüssigkeiten besitzen einen sehr grossen Gehalt an Äther. Es war nun bei den besprochenen Beobachtungen fast immer unmöglich zu konstatieren, ob neben diesen ätherreichen Schichten noch eine zweite wasserreiche anwesend war, besonders weil bei den untersuchten Gemischen die Menge der letztgenannten Schichten immer sehr klein war. Doch liefert dies gar keine Beschwerden. Betrachten wir z. B. wieder das Gemisch 3, dann sehen wir sofort aus der P-T-Projektion, dass bei keiner der untersuchten Temperaturen eine zweite Schicht auftreten kann. Sonst würde man ja eine Koexistenz der drei Phasen gehabt haben, und der Druck dieser Dreiphasengleichgewichte würde dann mit derjenigen der Linie BD übereinstimmen müssen. Wir konkludieren also, dass bei den Bestimmungen der Gemische 1 bis 5 immer Zweiphasenkoexistenz auftrat. Bei den andern Gemischen findet man bei den Temperaturen in der Nähe von 160° den Dreiphasendruck; beim Verschwinden der Gasphase bleiben hier also nicht eine, sondern zwei Flüssigkeiten übrig; bei höhern Temperaturen weichen die Gemische, jedes bei einer andern Temperatur von der Dreiphasenkurve ab. Gemische, welche einen grössern Wassergehalt besitzen als 32 Molprozente, zeigen also beim Verschwinden der Gasphase immer den Dreiphasendruck.

In der Bestimmung der Dreiphasendrucke hat man an der andern Seite ein Kriterium für die Reinheit der Gemische. Die einzige Verunreinigung, welche in diesen Mischungen vorkommen kann, ist wohl Luft; eine geringe Menge Luft würde genügen, um die Drucke der vollständigen Kondensation beträchtlich zu vergrössern. Findet man also bei allen Gemischen denselben Dreiphasendruck, und dies war immer innerhalb 0·1 Atm. der Fall, dann ist die Anwesenheit von Luft ausgeschlossen, und sind auch die kritischen Daten fehlerfrei.

Wenn man die kritischen Werte in eine P-x-Figur einträgt, liefern die kritischen Punkte eine fast völlig gerade Linie. Die Erhöhung des kritischen Drucks ist also der zugefügten Wassermenge fast genau proportional. Die T-x-Figur weicht jedoch stark von einer geraden Linie ab. Aus der Fig. 2 ergibt sich, dass bei Zufügung einer geringen Menge Wasser die kritische Temperatur fast nicht, der kritische Druck jedoch stark beeinflusst wird. Der Wert von $\frac{dp}{dT}$ ist im Punkte A sehr gross.

Aus den Bestimmungen kann man eben nicht ableiten, ob dieser Wert negativ sehr gross, unendlich oder positiv sehr gross ist. Hieraus ergibt sich, dass $\frac{dT}{dx}$ der kritischen Linie sehr klein oder Null sein muss, weil $\frac{dP}{dx}$ einen endlichen Wert besitzt. Die T-x-Projektion der Faltenpunktskurve ist also in völliger Übereinstimmung mit den theoretischen Anschauungen van der Waals', siehe § 1, konvex zur x-Achse; ob das Minimum in der Figur liegt, auf der T-Achse oder ein wenig ausserhalb der Figur liegen würde, können wir aus den Beobachtungen jedoch nicht ableiten.

Aus der Fig. 2 ergibt sich, dass die kritische Linie im Punkte B fast dieselbe Neigung besitzt als die Dreiphasenkurve. Auch hier tritt wiederum ein ähnlicher Zwischenfall auf, als bei A. Ob die kritische Linie die Dreiphasenkurve in der unmittelbaren Nähe von B noch schneidet, können wir nicht entscheiden. Praktisch kann man hier gewiss von einer Berührung sprechen.

Was die relative Lage der koexistierenden Phasen beim Dreiphasengleichgewichte anbelangt, konkludieren wir, dass bis zur Temperatur von B, wo die Konzentration der ätherreichen Schicht derjenigen der Dampfphase gleich wird, die letztgenannte immer zwischen derjenigen der beiden flüssigen Schichten liegt.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.

Das System Schwefelwasserstoff—Wasser.

Von

F. E. C. Scheffer.

(Mit 3 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 18. 8. 13.)

1. In vorliegender Abhandlung will ich eine Übersicht geben von einer Reihe von Versuchen, welche ich in den Jahren 1910 und 1911 ausgeführt habe, und welche ich damals in zwei Publikationen in den „Verslagen" der königlichen Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam veröffentlicht habe[1]). Ich habe diese Versuche angestellt, weil in dem System Schwefelwasserstoff—Wasser gleichzeitig eine Verbindung und Entmischungserscheinungen auftreten, welche eine Vierphasenkoexistenz Verbindung — zwei Flüssigkeiten und Dampf hervorrufen. Ich habe die Lage dieses Quadrupelpunktes und diejenige der vier Dreiphasenlinien, welche sich in diesem Punkte schneiden, bestimmt und die Konzentrationen der an diesen Gleichgewichten teilnehmenden Flüssigkeiten und des Hydrats festgelegt.

Die Versuchsanordnung, welche ich zur Bestimmung der *PT*-Projektion der Dreiphasengleichgewichte benutzt habe, ist der Hauptsache nach derjenigen gleich, welche ich im dritten Teile meiner Publikation über heterogene Gleichgewichte bei dissociierenden Verbindungen beschrieben habe[2]). Der Schwefelwasserstoff wurde hergestellt aus einer Lösung von Natriumsulfid, welche kohlensäurefrei war, und verdünnter Schwefelsäure; die erstgenannte Lösung wurde hergestellt durch Sättigung von Natronlauge, welche durch Zufügung von Barytwasser von Kohlensäure befreit war, mit Schwefelwasserstoff. Das Gas wurde über Phosphorpentoxyd getrocknet und durch den Hahn *A* in das evakuierte Gefäss *F* geleitet. Es wurde dann nach Kondensation in *O* mit Hilfe der beiden mit Kokosnusskohle angefüllten Gefässen P_1 und P_2 von Luft befreit; *O*, P_1 und P_2 wurden für diesen Zweck mit flüssiger Luft

[1]) Verslagen, 28. Januar 1911, S. 1057 (Proc. S. 829) und 24. Juni 1911 S. 104 (Proc. S. 195).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 161 (1911). Die Fig. 1 dieser Abhandlung ist hier wieder als Fig. 1 reproduziert. Zwischen *L* und *M* war ein im Text erwähntes Rohr angeschmolzen zur Aufnahme von Wasser.

gekühlt. Als nun die Entladungen in der Geisslerschen Röhre N ganz verschwunden waren, wurde der Schwefelwasserstoff durch Verdampfung aus O wieder in das Gefäss F zurückgeführt. Der in den Röhren zwischen G und C zurückgebliebene Gasrest konnte durch Öffnen von R mittels einer Wasserstrahlpumpe fortgeschafft werden. Ein kreuzförmiges Rohr, das zwischen L und M in die Apparatur geschmolzen war, wurde dann mit einigen Tropfen destillierten Wassers versehen und an dem obern Ende zugeschmolzen. Nach Abkühlung des Wassers und Evakuierung

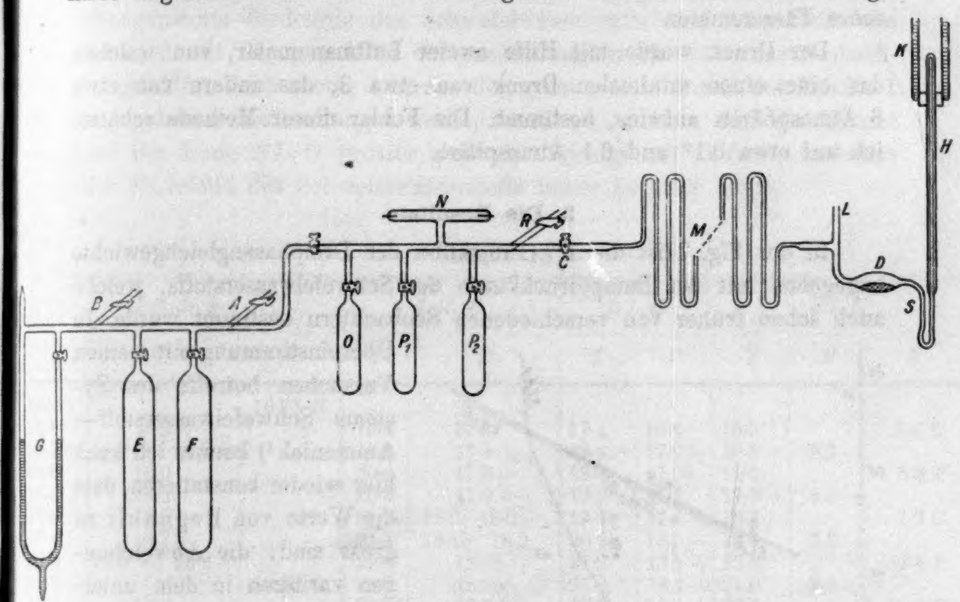


Fig. 1.

der ganzen Apparatur zuerst durch R und dann mit Hilfe der Gefässe P_1 und P_2 wurde das Quecksilber in D durch Erhitzung von Luft befreit und das Wasser in das obere Ende des Versuchsrohrs H kondensiert. Eine Menge Schwefelwasserstoff wurde dann in den Teil zwischen G und C mit geöffnetem Gefässe O zugelassen; die Menge konnte mit Hilfe des Manometers G roh geschätzt werden. Durch Öffnen von C konnte das Gas dann ebenfalls nach dem obern Ende des Versuchsrohrs hinübergebracht werden. Das Gefäss K war mit flüssiger Luft angefüllt. Als ich mich dann überzeugt hatte, dass im Versuchsrohr keine Luft mehr anwesend war (Entladungen in N), wurde das Quecksilber aus D in S geschüttet und durch Öffnen der Hähne C und R in H emporgedrückt. Das Rohr wurde dann bei S zerschnitten und in die Cailletetpressbüchse hinübergebracht.

Ein am untern Ende konisch zulaufendes zylindrisches Gefäss wurde mittels eines Korkes um das Versuchsrohr gebracht und mit Wasser gefüllt, das mittels sich vertikal auf und nieder bewegenden Bleiplatten gerührt und elektrisch erwärmt wurde. Die Masse im Versuchsrohre wurde, wenn möglich, mittels eines Rührers nach Kuenen gerührt; die elektromagnetische Spule wurde zu diesem Zweck außerhalb des Erwärmungsgefässes vertikal bewegt. Zur Bestimmung der Temperatur benutzte ich ein mit einem Normalthermometer kontrolliertes Anschützsches Thermometer.

Der Druck wurde mit Hilfe zweier Luftmanometer, von welchen das eine einen minimalen Druck von etwa 3, das andere von etwa 8 Atmosphären aufwies, bestimmt. Die Fehler dieser Methode schätzte ich auf etwa 0·1° und 0·1 Atmosphäre.

2. Die Resultate.

In der Fig. 2 ist die *PT*-Projektion der Dreiphasengleichgewichte angegeben mit der Dampfdruckkurve des Schwefelwasserstoffs, welche auch schon früher von verschiedenen Beobachtern bestimmt wurde. In Übereinstimmung mit meinen Versuchen betreffs des Systems Schwefelwasserstoff—Ammoniak[1]) konnte ich auch hier wieder konstatieren, dass die Werte von Regnault zu gross sind; die Abweichungen variieren in dem untersuchten Temperaturtrajekte zwischen 0·8 und etwas mehr als eine Atmosphäre. Der einzige Wert, welcher von Olszewski bei diesen Temperaturen bestimmt wurde, zeigt eine Abweichung von den meinigen, welche geringer ist als 0·1 Atm. und ist durch *O* in der graphischen Darstellung angegeben. Die Werte von Regnault habe ich der Deutlichkeit wegen in der Figur fortgelassen.

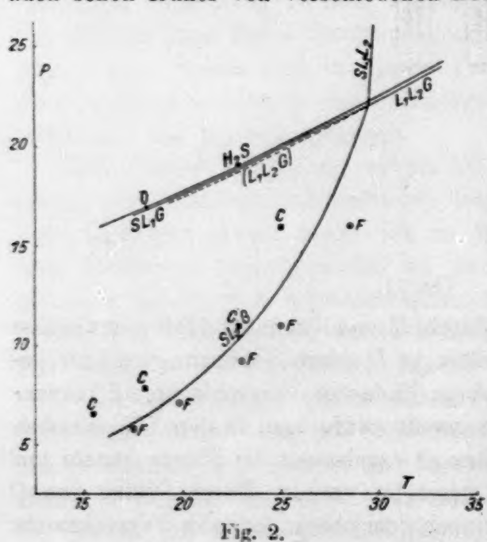


Fig. 2.

Der Schwefelwasserstoff zeigte bei vollständiger isothermer Kondensation einen Drucktrajekt von weniger als 0·1 Atm.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 71, 695 (1910).

In der unmittelbaren Nähe dieser Linie treten in der Fig. 2 zwei Dreiphasenlinien auf, von welchen die eine die Koexistenz des Hydrats neben schwefelwasserstoffreicher Flüssigkeit und Dampf angibt und die andere die Gleichgewichte zwischen zwei flüssigen Schichten und Dampf. Die erstgenannte Kurve (SL_1G) liefert bei allen angegebenen Temperaturen stabile Zustände; die andere (L_1L_2G) unterhalb 29·5° metastabile, oberhalb dieser Temperatur stabile Gleichgewichte. Die isothermen Druckunterschiede zwischen diesen beiden Dreiphasenkurven und die obengenannte Siedelinie des Schwefelwasserstoffs sind sehr klein und kommen mit Bezug auf die Grössenordnung in die Nähe der Beobachtungsfehler; doch meine ich, aus der grossen Zahl der in der Tabelle 1 angegebenen Bestimmungen konkludieren zu müssen, dass die Drucke auf der Linie SL_1G grösser sind als diejenige auf L_1L_2G, und dass die Siedelinie des Schwefelwasserstoffs höher liegt als beide.

Tabelle 1.

$LG(H_2S)$			L_1L_2G		SL_1G		SL_2G		
T	*P*	*P*	*T*	*P*	*T*	*P*	*T*	*P*	*P*
15		16·38 *R*							
15·8	15·9 +		19·4	17·3	17·4	16·6	15·5		6·6 *C*
15·9	16·0 —; 16·0 +		19·8	17·4	18·4	17·0 —	16·3	5·3 —	
16·0	16·0		20·6	17·8 —	18·7	17·05	17·5		5·8 *F*
16·2	16·1		20·8	17·9 —	19·0	17·2	17·9	6·3 —	
17·0 +	16·5 —		21·2	18·0; 18·0	19·9	17·6 —	18·1		7·9 *C*
17·6	16·7		21·4	18·15; 18·2	20·9	18·0 —	19·7	7·6	
17·8	16·8 —; 16·8 —		22·8	18·85	21·2	18·1 +	19·8		7·1 *F*
18·2		16·95 *O*	23·0	18·95	21·8	18·4 +	21·0	8·6 +	
19·0	17·3 —		23·65	19·3 —	22·9	18·9 +	22·8		11·0 *C*
20		18·62 *R*	24·6	19·7 +	23·65	19·3	23·0		9·2 *F*
20·4	17·9 +		24·8	19·85; 19·8 —	23·8	19·35	23·3	10·7	
21·2	18·25		25·1	20·0 —	24·1	19·5 +	24·8 +	12·9	
22·0	18·65		25·4	20·0 —	26·0	20·5	25·0		11 *F*; 16 *C*
23·6	19·4 +		25·6	20·1 —	26·6	20·7 —	25·6	14·0 —	
24·9	20·0 +; 20·1 —		25·8	20·2; 20·3 —	27·2	21·0 +	27·4	17·1	
25		21·07 *R*	26·4	20·6	27·3 +	21·05	28·5	19·5 +	16 *F*
25·4 +	20·3 —		26·9	20·75	28·2	21·5 +	29·2	21·3 +	
25·8	20·5 —		27·5	21·0 +	28·8	21·8			
26·1	20·6 +		28·0	21·3 —	29·4	22·1			
26·2	20·7 —		28·2	21·4					
27·5	21·3		28·4	21·5 +					
29·6	22·35		29·1	21·75					
30		23·73 *R*	29·2	21·9 —					
30·6	22·9		30·3	22·45					
31·6	23·4 +		31·0	22·9 —					
31·6 +	23·45		31·2	22·9 +					
33·4	24·45		32·0	23·4					
			32·7	23·8 +					
			33·2	24·0 +					

SL_1L_2	
T	*P*
29·8	32

Quadrupelpunkt
T 29·5; *P* 22·1 +

R = *Regnault*
O = *Olszewski*
C = *Cailletet* u. *Bordet*
F = *de Forcrand*

Auch vom theoretischen Standpunkte betrachtet ist, diese Sachlage die am meisten wahrscheinliche; wenn die Flüssigkeit-Dampffläche von der Schwefelwasserstoffseite zum Wasser fortwährend sinkt, müssen die Dreiphasendrucke bei einer bestimmten Temperatur geringer sein als die Tension des flüssigen Schwefelwasserstoffs und wird (unterhalb 29·5°) die metastabile Linie $L_1 L_2 G$ bei niedrigern Drucken liegen müssen als die stabile Linie $SL_1 G$; das letztere erhellt ja deutlich, wenn wir bedenken, dass die Flüssigkeit L_1 bei der Koexistenz $L_1 L_2 G$, weil diese metastabil ist, übersättigt sein muss mit Bezug auf das Hydrat und also mehr Wasser enthalten muss als die Flüssigkeit L_1 auf der Linie $SL_1 G$.

Die Möglichkeit, dass auf der Flüssigkeit-Dampffläche eine Linie von maximalem Drucke auftritt, ist a priori natürlich nicht auszuschliessen, besonders weil in diesem System eine Verbindung auftritt, und ausserdem gewiss eine der Komponenten abnormal ist. Es ist hier ja vielleicht noch möglich, dass in der unmittelbaren Nähe des Schwefelwasserstoffs eine derartige Linie von maximalem Drucke vorkommt; diese würde dann jedoch bei Konzentrationen liegen, welche kleiner sind als die Flüssigkeit- und Dampfkonzentrationen der beiden Dreiphasenkurven. Weil dies jedoch unwahrscheinlich ist, habe ich es bei den weitern Betrachtungen nicht angenommen.

Die beiden Dreiphasenkurven $SL_1 G$ und $L_1 L_2 G$ schneiden sich im Quadrupelpunkte (29·5°, 22·1 Atm.). Die beiden andern Kurven, wo resp. festes Hydrat neben zwei flüssige Schichten ($SL_1 L_2$) und neben wasserreicher Flüssigkeit und Dampf ($SL_2 G$) auftritt, sind in der Figur angegeben. Die Tabelle 1 liefert eine Übersicht der Beobachtungen von allen besprochenen Gleichgewichten.

3. Anwendung der Quadrupelpunktsregel[1]).

In einer vorigen Mitteilung habe ich den Verband zwischen den Konzentrationen der koexistierenden Phasen und die relative Lage der Dreiphasenkurven durch die folgende Quadrupelpunktsregel festgelegt:

Der Raum, welcher in der PT-Projektion keine metastabilen Verlängerungen von Dreiphasenkurven besitzt, umfasst die

[1]) Diese Anwendung findet man nicht in den zitierten holländischen Publikationen. Damals war mir diese Regel noch unbekannt. In meiner holländischen Abhandlung über Quadrupelpunkte [Verslagen, 28. Sept. 1912, S. 446 (Proc. S. 389)] habe ich jedoch auch die im Text erwähnte Anwendung gegeben. Auch in der Abhandlung von Prof. Schreinemakers [Zeitschr. f. physik. Chemie **82**, 59 (1913)] findet man die Anwendung einer ähnlichen Regel auf die im Text beschriebenen Versuche.

Koexistenzen von Phasen von aufeinander folgender Zusammensetzung.

Wenn wir diese Regel auf die Fig. 2 anwenden, konkludieren wir, dass in dem Raum zwischen SL_1G und SL_1L_2 keine metastabilen Fortsetzungen auftreten. In diesem Raum tritt erstens die Zweiphasenkoexistenz auf der Phasen S und L_1, welche sich an beiden genannten Dreiphasengleichgewichten beteiligen. Der genannte Raum liegt ausserdem zwischen den Linien SL_1L_2 und SL_2G einerseits und SL_1G und L_1L_2G anderseits, was also das Auftreten von Koexistenzen $S+L_2$ und L_1+G veranlasst. Es treten also in dem genannten Raume die Koexistenzen $S+L_1$, $S+L_2$ und L_1+G auf. Die Regel besagt nun, dass diese Koexistenzen sich beziehen müssen auf Phasen aufeinander folgender Zusammensetzung. Ordnet man die Phasen also nach steigendem (oder fallendem) Wassergehalt, dann bekommt man die Reihenfolge GL_1SL_2.

Da das Gas gewiss die grösste Menge Schwefelwasserstoff enthält sehen wir, dass diese Reihenfolge einen steigenden, keinen fallenden Wassergehalt angibt.

Aus der Fig. 2 konkludieren wir also mit Hilfe der genannten Regel, dass die Konzentration des Hydrats zwischen denjenigen der koexistierenden Flüssigkeiten liegt. Aus den weitern Versuchen wird sich ergeben, dass die Theorie mit dem Experiment in Übereinstimmung ist.

4. Die Konzentrationen der Flüssigkeiten.

Bei den Versuchen, welche in §§ 1 und 2 beschrieben wurden, brauchte die Zusammensetzung der Gemische nicht bekannt zu sein; die Dreiphasengleichgewichte sind ja ganz unabhängig von der Bruttokonzentration des Gemisches. Um jedoch eine Einsicht zu bekommen in die Lage der Flüssigkeiten bei den Dreiphasengleichgewichten, habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt mit zugeschmolzenen Röhren. Die Röhrchen, welche mit einer Kapillare versehen waren, wurden zuerst leer, dann mit Wasser gewogen; nach Kondensation von Schwefelwasserstoff wurden diese dann an den kapillaren Teilen abgeschmolzen und samt des abgeschmolzenen Glases wieder gewogen. Die Bruttokonzentration des Gemisches konnte also durch Berechnung gefunden werden. Die Röhrchen wurden dann in einem Wasserbad langsam erwärmt und die Temperaturen bestimmt, bei welchem die letzten Kristalle verschwanden. Es wird deutlich sein, dass die auf dieser Weise beobachtete Temperatur nur dann auf dem Flüssigkeitsast der Dreiphasenlinie liegen wird, wenn gleichzeitig mit dem festen Stoffe auch die Dampfphase

verschwindet. Praktisch kann man dieses natürlich nicht erzielen; die Menge des Dampfs kann jedoch sehr klein genommen werden, und die beobachtete Temperatur ist dann im allgemeinen nur sehr wenig von der wirklichen verschieden. Bei der Bestimmung der Flüssigkeiten auf SL_1G wird eine geringe Menge Dampf fast keinen Einfluss auf die Genauigkeit der Beobachtungen ausüben; bei den Flüssigkeiten der Gleichgewichte SL_2G ist die Sachlage jedoch ganz anders. Wenn die letzten Kristalle verschwinden, stimmt die beobachtete Temperatur genau überein mit dem Flüssigkeitspunkt von einem Gemische, das aus dem untersuchten entstehen würde durch Fortschaffen des Dampfs. Haben wir nun das Gleichgewicht SL_1G, dann besteht der Dampf für den weitaus grössern Teil aus Schwefelwasserstoff, welcher in grossem Übermass in der Mischung enthalten ist. (Die Flüssigkeiten L_1 enthalten alle nur sehr wenig Wasser.) Hier kann also eine geringe Menge Dampf fast keinen Fehler verursachen. Mit Bezug auf die Linie SL_2G ist die Sachlage jedoch ganz anders; der Dampf, welcher beim Verschwinden der letzten Kristalle anwesend ist, besteht der Hauptsache nach aus Schwefelwasserstoff, welcher im Gemisch nur in geringer Quantität auftritt. (Die Flüssigkeiten L_2 enthalten nur wenig Schwefelwasserstoff.) Hier können die Fehler bei ziemlich grossem Dampfraum beträchtliche Grösse erhalten. In erster Linie muss der Dampfraum also so klein wie möglich genommen werden; um jedoch die Genauigkeit so gross wie möglich zu machen, habe ich die Grösse des Dampfraums nach jeder Beobachtung bestimmt durch Ausmessung mit Wasser. Das Quantum Schwefelwasserstoff im Dampfe konnte dann annähernd berechnet werden mit Hilfe der in § 2 genannten Dreiphasendrucke und des Boyleschen Gesetzes, welches hier wohl nicht genau gültig ist, aber für die doch schon geringe Korrektion hinreichend genaue Werte liefert. Ausserdem ergab sich, dass einige Punkte, welche mit grossem Dampfvolumen bestimmt wurden, mit der oben genannten Korrektion hinreichend mit den andern Beobachtungen übereinstimmen. Die beobachteten Flüssigkeitspunkte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, vgl. Tabelle 2, S. 741.

Die Bestimmungen mit * beziehen sich auf das Vierphasengleichgewicht; diejenigen mit ** sind ausgeführt worden mit einer beträchtlichen Menge Dampf.

Die Bestimmungen der ersten Reihe haben viel mehr Beschwerden geliefert als die der letzten. Während das Verschwinden der letzten Kristalle in wasserreichen Gemischen leicht beobachtet werden kann, liefert es bei den schwefelwasserstoffreichen Beschwerden, weil die Kri-

Tabelle 2.

SL_1G			SL_2G	
x (in Molproz. H_2O)	Temperatur von L_1		x (in Molproz. H_2O)	Temperatur von L_2
0·4	< 0		99·5	5·3
0·5	6		99·25	11·4
0·8	17		99·1	13·7
1·2	26		98·8	17·2
1·6*	29·5*		98·2	22·9
			98·1	23·3
			98·1**	23·8**
			97·5	26·3
			97·3**	26·9**
			96·9	28·5
			96·3*	29·4*

stalle des Hydrats, wenn diese von flüssigem Schwefelwasserstoff bedeckt sind, fast nicht beobachtet werden können. Es gelingt nur durch fortwährendes Hin- und Herschütteln der Flüssigkeit zu konstatieren, ob die letzten Kristalle verschwunden waren.

Die Bestimmungen von SL_2G können noch auf folgende Weise ergänzt werden. Wenn wir bedenken, dass der Druck auf SL_2G nach den Bestimmungen von de Forcrand und Villard[1]) bei 0·35° eine Atmosphäre erreicht, und bei dieser Temperatur also die Linie SL_2G den isobaren Schnitt für eine Atmosphäre durch die Flüssigkeit-Dampffläche schneidet, von welchem mehrere Daten in der Literatur gefunden werden, dann wird es deutlich sein, dass wir in die Tafel für SL_2G noch die Zusammensetzung der Lösung hinzufügen können, welche bei 0·35° den Druck einer Atmosphäre besitzt. Aus den Löslichkeitsbestimmungen von Fauser[2]) leiten wir ab, dass bei 0·35° 4·64 Volumina H_2S sich lösen in einem Volumen Wasser; dies liefert $x = 99·63$. Der auf diese Weise gefundene Wert $x = 99·63$, $t = 0·35$ stimmt hinreichend mit den oben erwähnten Werten überein.

Aus der Tabelle 2 leiten wir ab, dass L_1 beim Quadrupelpunkt etwa 1·3 Molproz. Wasser und L_2 3·4 Molproz. H_2S enthält. Die Entmischung erstreckt sich also fast über die ganze Breite der Konzentrationsfiguren (siehe § 6).

5. Die Zusammensetzung des Hydrats.

Die erste Analyse des im Jahre 1840 von Wöhler entdeckten Hydrats wurde von de Forcrand ausgeführt. Hinsichtlich dieser Ana-

[1]) Compt. rend. **106**, 851 (1888).

[2]) Landolt-Börnstein-Roth, Tabellen S. 106.

lysen, welche zuerst die Formel $H_2S.15H_2O$[1]), dann $H_2S.12H_2O$[2]) lieferten, bemerkt de Forcrand, dass man diese Verbindung fast nicht im trocknen Zustande erhalten kann. Bei der Bildung der Verbindung aus den beiden Komponenten bleibt immer eine Menge Wasser der weitern Einwirkung des Gases entzogen, weil es von einer Schicht von Kristallen eingehüllt wird. Diese Beschwerden, welche in analoger Weise auch bei den andern Gashydraten auftreten, haben verursacht, dass die Zusammensetzung dieser Hydrate durch sehr verschiedene Formeln dargestellt wurde, welche jedoch, nachdem die Bestimmungen mit immer grösserer Sorgfalt wiederholt wurden, fortwährend geringern Wassergehalt besassen. So ergibt sich aus den Versuchen von de Forcrand und Villard[3]) die Formel $H_2S.7H_2O$, aber hinsichtlich dieser Formel teilen die Beobachter mit, dass der Wassergehalt auch hier wahrscheinlich noch zu gross ist. Villard[4]) kommt zu dieser Konklusion durch Betrachtung der grossen Analogie, welche zwischen diesem Hydrat und den zahlreichen andern Hydraten besteht, welche von ihm untersucht wurden, und welche alle die Formel $M.6H_2O$ besitzen. Villard hat weiter nachgewiesen, dass ein Gemisch von N_2O und Wasser geimpft werden kann mit dem Schwefelwasserstoffhydrate, so dass sich der Körper $N_2O.6H_2O$ abscheidet, und auch hieraus meint er konkludieren zu müssen, dass das Schwefelwasserstoffhydrat die Formel $H_2S.6H_2O$ besitzt. Direkte Bestimmungen, welche auf diese Formel hinweisen, hat er jedoch nicht ausgeführt.

De Forcrand kommt auf anderem Wege zur selben Konklusion. Aus einigen empirisch gefundenen Regelmässigkeiten zwischen kalorischen Grössen und der Temperatur, wo die Linie SL_2G den Druck einer Atmosphäre erreicht, findet de Forcrand ein Mittel zur Berechnung der Konstitution der Hydrate. Diese Berechnung, auf welche ich hier nicht näher eingehen will, hat für das Hydrat des Schwefelwasserstoffs die Formel $H_2S.5{\cdot}69H_2O$ geliefert; de Forcrand schliesst hieraus auf die Formel $H_2S.6H_2O$[5]).

Wiewohl also beide Beobachter übereinstimmend die Formel $H_2S.6H_2O$ vorschlagen, scheint mir doch keine der beiden Betrachtungen beweisend für die genannte Zusammensetzung zu sein. Erstens können die Argumente Villards die genannte Formel höchstens wahrscheinlich

[1]) Compt. rend. 94, 967 (1882).
[2]) Ann. Chim. Phys. [5] 28, 5 (1883).
[3]) Compt. rend. 106, 1402 (1888).
[4]) Ann. Chim. Phys. [7] 11, 289 (1897).
[5]) Compt. rend. 135, 959 (1902).

machen, während der Berechnung de Forcrands meines Erachtens schon deshalb keine absolute Sicherheit zugeschrieben werden kann, weil z. B. eine analoge Berechnung für das Hydrat von SO_2 die Formel $SO_2.8H_2O$ lieferte, während die Analysen von Bakhuis Roozeboom schon $SO_2.7H_2O$ lieferten, und die später mit der grössten Sorgfalt wiederholten Bestimmungen Villards meines Erachtens vollkommen sicher bewiesen haben, dass der Wassergehalt nicht grösser sein kann als 6 Mole Wasser.

Eine Wiederholung der direkten Analyse war also meines Erachtens gewünscht. Ich habe diese ausgeführt auf eine Weise, welche die Raumfigur (siehe die PT-Projektion Fig. 2) direkt angibt, und welche auch schon früher einige Male von Bakhuis Roozeboom und wiederholt von Villard zur Bestimmung der Konstitution der Gashydrate angewendet wurde. In der Raumfigur der Gashydrate tritt im allgemeinen ein grosses Gebiet auf, wo das feste Hydrat neben einer Gasphase koexistiert, welche praktisch vollkommen aus der flüchtigern Komponente besteht. Wenn wir also zuerst den Zustand auf SL_1G realisieren und dann die Flüssigkeit L_1 verdampfen, dann behalten wir das feste Hydrat neben Gas.

Die Bestimmungen wurden ausgeführt mittels Röhren von weitem Lumen; diese hatten einen engern Teil mit zwei Kapillaren. Die Röhre wurde zuerst leer, dann mit einer Menge Wasser gewogen, dann wurde ein Übermass Schwefelwasserstoff kondensiert, und das Rohr wurde dann an der obern Kapillare abgeschmolzen. Durch Erwärmen bis zum Quadrupelpunkt und Abkühlen unter heftigem Schütteln, bei einigen Versuchen mit Hilfe von Glasstäben oder Glaskugeln, wurde die Masse in Hydrat umgesetzt. Nach einigen Tagen wurde das Rohr in einem Kohlensäure-Alkoholgemisch gekühlt und geöffnet. Bei -80^0 konnte das Rohr dann mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe evakuiert werden, oder es wurde der Schwefelwasserstoff durch Erwärmen bis etwa -13^0 (Eis und Salz) durch Sieden fortgeschafft. In beiden Umständen befinden wir uns im Koexistenzgebiete $S+G$ (siehe die PT-Projektion der Fig. 2). Drei Wägungen, die letztere nach Abschmelzen der untern Kapillare, lieferten die zur Berechnung nötigen Daten.

Ich habe etwa 30 derartiger Analysen ausgeführt; die erhaltenen Werte schwanken um 5·3 Mol. H_2O; beinahe alle liegen zwischen 5·3 $\pm$ 0·2 Mol. H_2O (28 Bestimmungen). Ich meine deshalb konkludieren zu müssen auf die Formel $H_2S.5H_2O$; die gefundenen Unregelmässigkeiten können nur ihre Erklärung finden in der unvollständigen Verbindung der Komponenten, so dass eine geringe Menge Wasser vom Hydrat ein-

gehüllt wird. Einen Beweis hierfür sehe ich auch noch hierin, dass einige vorläufige Versuche, bei welchen wenig geschüttelt wurde und für die vollständige Bildung des Hydrats weniger Sorge getragen wurde, Werte lieferten, welche viel grössere Schwankungen zeigten, und welche alle höhern Wassergehalt lieferten als die obengenannten Bestimmungen. Die gefundenen Werte können also nur einen zu hohen Wassergehalt aufweisen.

6. Mit Hilfe der in den vorigen Paragraphen erwähnten Bestimmungen habe ich in der Fig. 3 eine schematische *P-x*-Figur gezeichnet für etwa 20°. In Übereinstimmung mit den Betrachtungen am Schluss des § 2 habe ich angenommen, dass die Flüssigkeit-Dampffläche von der ersten zur zweiten Komponente fortwährend sinkt. Der Punkt *a*, die Tension des flüssigen Schwefelwasserstoffs liegt höher als die Dreiphasendrucke SL_1G (*b*) und L_1L_2G (*c*)[1]. Die Bedeutung der andern Linien wird meines Erachtens ohne weitere Umschreibung deutlich sein. Nur will ich hier auf die Tatsache aufmerksam machen, dass das Hydrat bei Drucken unterhalb SL_2G (*d*) nicht mehr stabil auftreten kann. Bei isothermer Volumvergrösserung tritt auf dieser Dreiphasenlinie die Transformation $S \rightarrow L_2 + G$ auf, mit andern Worten, das Hydrat verdampft und schmilzt. Dann wird es auch deutlich sein, dass die frühern Bestimmungen de Forcrands[2]) und Cailletet und Bordets[3]) sich auf diese Linie beziehen, da die genannten Beobachter die Drucke bestimmt haben, welche zur Bildung des Hydrats nötig waren. Auch wird es dann klar sein, dass dieser Druck vom Mengenverhältnis unabhängig ist, wie von de Forcrand bemerkt wird[4]); dies ist ja für jedes Dreiphasen-

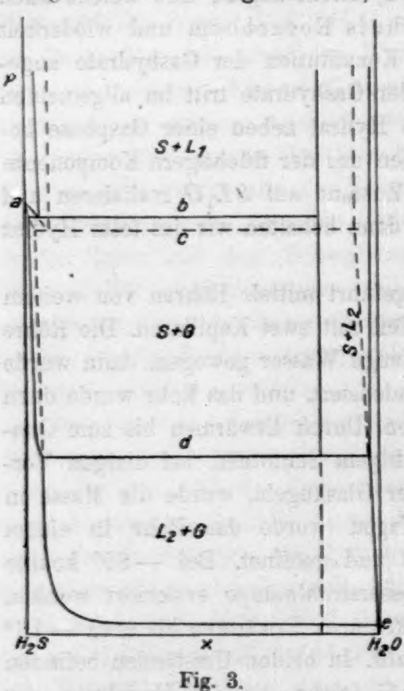


Fig. 3.

[1]) Die metastabilen Gleichgewichte sind durch gestrichelte Linien angegeben.

[2]) Compt. rend. **94**, 967 (1882); de Forcrand und Villard, Compt. rend. **106**, 849 (1888).

[3]) Compt. rend. **95**, 58 (1882).

[4]) Compt. rend. **94**, 967 (1882).

gleichgewicht der Fall. Ich habe die genannten Bestimmungen in der Tabelle 1 und in der PT-Projektion (Fig. 2) mit den Buchstaben C und F angegeben.

Meine Bestimmungen der Linie SL_2G liegen zwischen den Beobachtungsreihen der genannten Autoren. Die ziemlich grossen Abweichungen zwischen den drei Reihen werden meines Erachtens verursacht durch die langsame Bildung des Hydrats beim Zusammenpressen und die langsame Schmelzung bei Dilatation; im ersten Falle erhält man zu hohe, im letzten zu niedrige Druckwerte. Meine Bestimmungen habe ich ausgeführt durch langsame Erwärmung bei konstantem Drucke und Bestimmung der Temperatur, wo die Transformation $S \rightarrow L_2 + G$ auftritt; es ergab sich, dass diese Arbeitsweise genauere Resultate liefert als diejenige, bei welcher die Transformation bei isothermer Volumänderung beobachtet wurde. Die Bestimmung der Linie SL_1L_2 wurde auf gleiche Weise ausgeführt durch Bestimmung der Temperatur, wo nach langsamer Erwärmung bei konstantem Drucke die Transformation $S \rightarrow L_1 + L_2$ auftrat.

Während die Gleichgewichte der andern Dreiphasenkurven sich bei konstanter Temperatur selbst einstellen, und die Abweichungen selten 0·1 Atm. überschreiten meine ich, die Genauigkeit der Bestimmungen der Linien SL_2G und SL_1L_2 auf 0·1 bis 0·2° schätzen zu müssen.

Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die Fig. 3 und die Bestimmungen der Konzentrationen (§§ 4 und 5) beweisen, dass die Konklusion betreffs der Reihenfolge der Phasen beim Quadrupelpunkt, welche in § 3 mit Hilfe der Quadrupelpunktsregel abgeleitet wurde, mit dem Experiment in Übereinstimmung ist.

Amsterdam, Anorg. Chem. Laboratorium der Universität.

Optische Untersuchung verfestigter Gase.

III. Die kristallinischen Eigenschaften von Chlor und Brom.

Von

Walter Wahl[1]).

(Aus dem Davy-Faraday Laboratory der Royal Institution.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 21. 6. 13.)

Von den Kristalleigenschaften der Halogene sind nur diejenigen des Jods bekannt. Vom Brom hat Arctowski bei — 78° rote Nadeln aus einer Lösung in Schwefelkohlenstoff erhalten[2]), indessen sind diese nicht weiter untersucht worden. Dewar hat ganz früh bei seinen Untersuchungen bei niedrigen Temperaturen festgestellt, dass festes Brom eine viel hellere Farbe annimmt, wenn man es auf die Temperatur des flüssigen Wasserstoffs abkühlt. Chlor und Fluor[3]) verhalten sich ähnlich darüber hinaus ist nichts über die Kristalleigenschaften vom festen Chlor bekannt. Chlor und Brom sind daher, in Fortsetzung der in Proc. Roy. Soc. **A 87**, 371 (1912) und **88**, 61 (1912) beschriebenen Arbeit, untersucht worden.

Chlor.

Um reines Chlor zu erhalten, wurde das Gas aus Goldchlorid herhergestellt und in demselben Apparat entwickelt, der später zu seiner Kristallisation verwendet wurde. Die Vorrichtung ist in der Figur wiedergegeben.

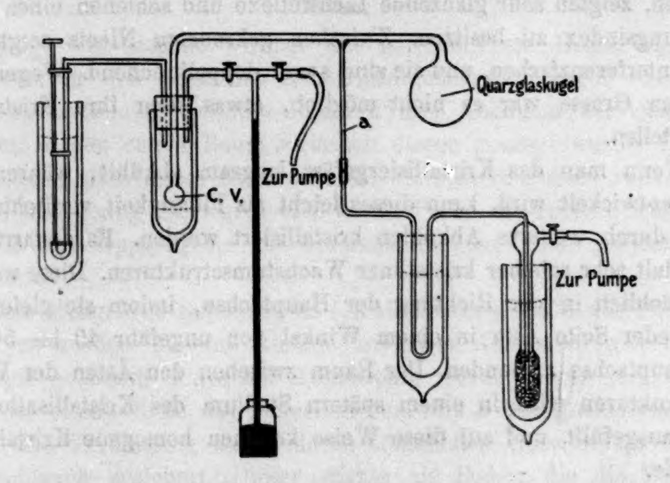
Der Stiel eines Quarzglaskristallisiergefässes (C. V.) von der früher beschriebenen Art wurde zuerst durch einen Gummistopfen, der in ein kleines Vakuumgefäss passte, gesteckt, und an diesen Stiel dann eine Art kleiner Fraktionierkugel aus Quarzglas (siehe Figur) angeschmolzen und die Verbindungsröhre rechtwinklig gebogen. Die Kugel selbst hatte einen Fassungsraum von ungefähr 50 ccm. Ungefähr 15 Körnchen von Goldchlorid wurden in die Kugel gebracht, und mittels eines kurzen

[1]) Aus dem Englischen übersetzt von W. Neumann.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 25 (1895).

[3]) Moissan und Dewar, Compt. rend. **136**, 642 (1903).

Stücks Gummidruckschlauchs wurde dann das Seitenrohr mit einem U-Rohr verbunden, welches seinerseits mit einer Kugel mit Holzkohle in Verbindung stand (rechtsseitiger Teil der Figur). Das U-Rohr und die Kugel mit Holzkohle wurden dann in flüssige Luft getaucht und das Innere des ganzen Quarzglasapparats auf diese Weise eine beträchtliche Zeitlang im Hochvakuum getrocknet. Die Quarzglaskugel mit dem Goldchlorid wurde danach unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 125° in einem Ölbad erhitzt. In diesem hohen Vakuum begann das Goldchlorid bei ungefähr 100° etwas Chlor abzugeben, und bei 125° wurde das Chlor so reichlich entwickelt, dass man die Erhitzung abbrach. Die Feuchtigkeit und *HCl*, die durch die Einwirkung



des Chlors auf die Feuchtigkeit entsteht, zusammen mit der vom Goldchlorid bereits abgegebenen Menge Chlor und alle Produkte, die sich möglicherweise durch die Wirkung von Chlor auf die Gummiverbindung zwischen Quarz und Glas bilden konnten, wurden auf diese Art verdichtet und in dem in flüssige Luft getauchten U-Rohr zum Erstarren gebracht. Darauf liess man die Quarzglaskugel abkühlen, wobei das Holzkohlenvakuum ununterbrochen aufrecht erhalten blieb, und schmolz den Quarzglasapparat bei *a* (siehe Figur) mittels eines Sauerstoffgebläses ab. Ein Heber und ein Rohr, das mit einem Quecksilberbarometerventil und durch dieses mit dem Vakuumbehälter des Laboratoriums verbunden war, wurden dann in den Gummistopfen eingesetzt und dieser in dem Vakuumgefäss befestigt (linker Teil der Figur).

Die Verflüssigung und Verfestigung des Chlors erfolgte auf die folgende Weise. Das Kristallisiergefäss wurde zuerst bis zu einem gewissen

Masse abgekühlt, indem man eine geringe Menge flüssiger Luft in das Vakuumgefäss eintreten und sie absieden liess. Darauf erhitzte man die Quarzglaskugel mit dem Goldchlorid gelinde mit einem brennenden Streichholz, und die Wärme von drei oder vier Streichhölzern reichte vollkommen hin, um die geringe Chlormenge zu entwickeln, die erforderlich war, den winzigen Raum zwischen den Scheiben des Kristallisiergefässes und den untern Teil seines Stiels zu füllen.

Wenn das Kristallisiergefäss stark abgekühlt worden war, bevor man das Goldchlorid erhitzte, verdichtete sich das Chlor in Gestalt ganz winziger isometrischer Kristalle an den Wänden der Scheiben des Kristallisiergefässes. Diese kleinen Kristalle waren sehr scharf und vollkommen, zeigten sehr glänzende Lichtreflexe und schienen einen hohen Brechungsindex zu besitzen. Zwischen gekreuzten Nicols zeigten sie helle Interferenzfarben, und sie sind somit doppelbrechend. Wegen ihrer geringen Grösse war es nicht möglich, etwas über ihre Kristallform festzustellen.

Wenn man das Kristallisiergefäss langsam abkühlt, während das Chlor entwickelt wird, kann dieses leicht als Flüssigkeit verdichtet und später durch weiteres Abkühlen kristallisiert werden. Es erstarrt dann in Gestalt sehr schöner kristalliner Wachstumsstrukturen. Diese wachsen hauptsächlich in der Richtung der Hauptachse, indem sie gleichzeitig nach jeder Seite Äste in einem Winkel von ungefähr 40 bis 50° mit der Hauptachse aussenden. Der Raum zwischen den Ästen der Wachstumsstrukturen wird in einem spätern Stadium des Kristallisationsvorgangs ausgefüllt, und auf diese Weise kommen homogene Kristallfelder zustande.

Wenn man weiter abkühlt, bildet sich eine deutliche Spaltung parallel zur Hauptachse der Wachstumsstruktur aus. Trotz der Dünne der Kristallhaut zwischen den Scheiben des Kristallisiergefässes erscheinen die Kristallfelder ihrer Farbe nach deutlich blassgelb. Das polarisierte Licht, das sich parallel der Spaltung und der Hauptachse bewegt, wird stärker absorbiert, und das durchgelassene Licht ist von einem tiefern Gelb mit einem grünlichen Hauch als das polarisierte Licht, das in Richtungen rechtwinklig zur Hauptachse hindurchgeht. Es besteht ein geringer Unterschied im Absorptionsgrad in den beiden Richtungen rechtwinklig zur Hauptachse, aber in einer so dünnen Kristallschicht lassen sich keine Farbunterschiede zwischen diesen Richtungen beobachten.

Das kristallisierte Chlor ist in Schnitten, sowohl parallel als rechtwinklig zur Hauptachse, stark doppelbrechend. Die Auslöschung zwischen

gekreuzten Nicols ist parallel zur Hauptachse, wie sie die Spaltung andeutet. Chlor gehört somit dem orthorhombischen System an.

Wenn das kristallisierte Chlor weiter abgekühlt wird, entwickelt sich die Spaltung weiter, aber es ist keine polymorphe Umwandlung zwischen der Temperatur des Schmelzpunkts und derjenigen der flüssigen Luft beobachtet worden. Die Absorption in der Richtung parallel zur Hauptachse nimmt allmählich ab, wenn man das Präparat abkühlt, und bei den Temperaturen der flüssigen Luft ist kaum irgend ein Unterschied der Farbe in verschiedenen Richtungen bemerkbar, die Kristalle erscheinen dann ganz blass, überhaupt kaum gefärbt.

Brom.

Einige Vorversuche wurden mit gewöhnlichem Brom angestellt, das direkt in den Stiel des Kristallisiergefässes gebracht und dann durch abwechselndes gelindes Erhitzen und Abkühlen der Quarzglasscheiben in den engen Raum zwischen diesen gesaugt wurde. Da sich herausstellte, dass festes Brom in solch dünnen Schichten vollkommen durchsichtig genug ist, wurde eine kleine Probe von reinem, trockenem Brom in dem Apparat, der zur Untersuchung des Chlors gedient hatte, untersucht.

Eine Menge von reinem Brom („Kahlbaum") und etwas Phosphorpentoxyd wurden in eine kleine, mit zwei Ansatzrohren versehene Glaskugel gebracht. Eines der Ansatzrohre wurde ausgezogen, so dass es in das offene Ende des kleinen Seitenrohrs *a* des Quarzglasapparats passte. Die Verbindung wurde durch Überziehen eines Stücks Gummidruckschlauch gesichert. Dieser wirkte als Feder, die die Teile zusammendrückte. Das andere Rohr der Kugel war mit einem in flüssige Luft tauchenden U-Rohr und dieses mit einer Kugel mit Holzkohle verbunden.

Das Brom in der Glaskugel wurde durch Anlegen eines Wattebausches, der mit flüssiger Luft getränkt war, zum Erstarren gebracht. Der Apparat wurde dann mit Hilfe der Holzkohle evakuiert und zwischen der Glaskugel mit dem Brom und dem Phosphorpentoxyd und dem U-Rohr abgeschmolzen. Den Quarzglasapparat, und das Brom liess man auf diese Weise im Vakuum über Phosphorpentoxyd trocknen. Später wurde ein Teil des Broms, ungefähr 1 ccm, in die Quarzglaskugel, durch Abkühlen derselben mit flüssiger Luft, überdestilliert. Hierauf wurde der Quarzglasapparat abgeschmolzen. Das Brom wurde durch Abkühlen des Kristallisiergefässes mit flüssiger Luft in dieses übersublimiert und, wie in den vorigen Fällen beschrieben, untersucht.

Kristallisiertes Brom ist dem kristallisierten Chlor sehr ähnlich, nur erscheinen alle Eigenschaften stärker ausgesprochen. Die auffallendste Eigenschaft ist der starke Pleochroismus. Die Kristallkörner und -felder zeigen eine Neigung, sich in prismatischen Formen zu entwickeln, und eine prismatische Spaltung ist sehr deutlich. Es liegt auch die Andeutung einer basalen Spaltung vor, aber diese wird nur bei niedrigen Temperaturen deutlich. Der prismatische Spaltwinkel beträgt ungefähr 70°. Die Doppelbrechung ist stark, und die Auslöschung ist parallel zur Spaltung — d. h. zur Hauptachse —, und in Schnitten rechtwinklig zur Hauptachse ist sie parallel zur Linie, die den Spaltungswinkel halbiert.

Die Absorption ist: dunkel bräunlichrot in der Richtung der Prismenachse, gelblichrot in der Richtung der Linie, die den kleinern Prismenwinkel halbiert, und blass gelblichgrün in der Richtung der Linie, die den grössern Prismenwinkel halbiert. Beim Abkühlen nimmt die starke Absorption in der Richtung parallel zur Prismenachse rasch ab, und gleichzeitig wird das durchgelassene Licht allmählich gelblichrot und später gelb. Auch in der Richtung der gelblichroten Absorption findet eine ähnliche Änderung statt, die zum Schluss zu einer blassgelben Farbe bei der Temperatur der flüssigen Luft führt. In der dritten Hauptrichtung der Absorption ist es schwer zu beobachten, ob eine Änderung eintritt oder nicht, da die Farbe schon bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunkts schwach ist.

Die Farbänderung des festen Broms von einem bräunlichen Rot, nahezu Schwarz, wie es in der Nähe des Schmelzpunkts erscheint, nach sehr Blassgelb bei der Temperatur der flüssigen Luft, und später nach einer ganz blassen Färbung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs, wie sie von Sir James Dewar beschrieben worden ist, rührt demnach hauptsächlich von einem allmählichen Verschwinden des starken Trichroismus her, den das Brom bei Temperaturen in der Nachbarschaft des Schmelzpunkts besitzt, infolge welchen Verhaltens die Kristalle bei niedriger Temperatur mehr oder weniger die Farbe annehmen, die sie bei hoher Temperatur in einer bestimmten kristallographischen Richtung aufweisen. Eine Änderung des Pleochroismus mit der Änderung der Temperatur ist von Kirchhoff am grünen Turmalin beobachtet worden[1].

Die obigen optischen Charakteristika wie auch die Spaltung zeigen, dass Brom im orthorhombischen System kristallisiert. Es ist keine polymorphe Änderung im Temperaturbereich zwischen dem Schmelzpunkt und der Temperatur der flüssigen Luft beobachtet worden.

[1]) Pogg. Ann. **109**, 299 (1860).

Die Beziehungen zwischen den kristallinen Eigenschaften von Chlor, Brom und Jod.

Jod ist kristallographisch von Mitscherlich untersucht worden, der fand, dass es im rhombischen System kristallisiert und mit einem Prismenwinkel von 67° 12′ [1]). Neuerdings fand v. Fedorow bei der Untersuchung von Jodkristallen, die auf den Asbeststopfen einer Reagensflasche sublimiert waren, dass diese sowohl aus den gewöhnlichen rhombischen Täfelchen als auch aus Prismen, die dem monoklinen System angehören, bestanden [2]). Beide Kristallarten sind von sehr ähnlicher Farbe und sehr ähnlichem allgemeinen Aussehen. Jod ist somit dimorph. Beide Formen können aus Lösungen in CS_2, $CHCl_3$, Alkohol und Petroläther erhalten werden, und zwar bildet sich die monokline Form, wenn man die Lösung sehr rasch verdampft, die gewöhnliche rhombische Form, wenn man die Lösung langsam verdampfen lässt. v. Kurbatoff fand ausserdem, dass bei der Sublimation von Jod sich die gewöhnliche Form bildet, wenn die Temperatur über + 46·5° liegt, und dass sich monokline Prismen bilden, wenn die Temperatur, bei der die Sublimation erfolgt, niedriger ist [3]).

Hinsichtlich der optischen Eigenschaften des Jods ist fast gar nichts bekannt. Jörgensen gibt indessen an, dass äusserst dünne, dendritische Kristalle, die durch Verdampfen einer Jodlösung in Äther auf einer Glasplatte erhalten wurden, als Polarisatoren („künstliche Turmaline") wirken und in polarisiertem Licht entweder schwarz oder hellbraun erscheinen, je noch der Richtung ihrer Hauptelongation mit Bezug auf die Polarisationsebene [4]).

Genügend dünne Kristallschichten lassen sich auch erhalten, indem man einfach einen kleinen Jodkristall zwischen zwei Glasplatten schmilzt und diese fest zusammenpresst, während das Präparat abkühlt, und das Jod kristallisiert. Ich kann die Angaben Jörgensens bestätigen und hinzufügen, dass Totalabsorption stattfindet, wenn die Richtung der Hauptachse der Polarisationsebene parallel ist. Das rechtwinklig zur Hauptachse hindurchgesandte Licht ist in diesen äusserst dünnen Wachstumsstrukturen entweder hell rotbraun oder hell lederbraun, und es ist kein grosser Unterschied in der Absorption zwischen diesen Richtungen wahrnehmbar, wahrscheinlich wegen der Dünne der Kristallschicht. Es fand sich ferner, dass die Farben in der Richtung

[1]) Siehe v. Groth, Chemische Kristallographie I, 33.

[2]) Bull. Acad. Petersburg [5] 22, 287 (1907).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, 230 (1908).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 2, 465 (1869).

rechtwinklig zur Hauptachse beträchtlich blasser erschienen, wenn das Präparat in flüssiger Luft abgekühlt wurde. Die Absorption in der Richtung parallel zur Hauptachse bleibt indessen selbst bei niedriger Temperatur stark genug, um das polarisierte Licht in dieser Richtung total auszulöschen.

Es findet keine Umwandlung in eine monokline Form statt, wenn die rhombischen Wachstumsstrukturen auf ungefähr — 180° abgekühlt werden, was sich deutlich aus ihrem Verhalten im polarisierten Licht ergibt. Es hat daher nicht den Anschein, dass die monokline Form, die bei niedrigen Temperaturen, die rhombische, die bei hohen Temperaturen beständige Form ist, und dass ihr Umwandlungspunkt bei + 46·5° liegt, wie von Kurbatoff angenommen wurde. Die gewöhnliche rhombische Modifikation des Jods ist wahrscheinlich die bei allen Temperaturen beständige, während die monoklinen Prismen einer monotropen Form mit einer ausgesprochenen Temperaturgrenze der Bildung und offenbar geringer Umwandlungsgeschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur angehören. Ihre Undurchsichtigkeit und ihr metallischer Charakter machen es unmöglich, festzustellen, ob die von v. Fedorow und Kurbatoff untersuchten monoklinen Kristalle Pseudomorphose durchgemacht hatten oder nicht. Die Bildung der monoklinen Form durch rasche Verdampfung von Lösungen deutet auch darauf hin, dass es eine sporadisch gebildete monotrope Form ist, und dass kein Umwandlungspunkt zwischen den beiden Modifikationen besteht.

Wenn wir kristallisiertes Chlor, Brom und Jod miteinander vergleichen, finden wir somit, dass alle drei Elemente rhombisch sind. Aus der Untersuchung der Schmelzpunkte der Systeme Chlor—Brom, Chlor—Jod[1]) und Brom—Jod[2]) können wir schliessen, dass sie eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden und daher als vollkommen isomorph betrachtet werden können. Der Pleochroismus der drei Glieder der Reihe ist von besonderem Interesse, da er in allen Gliedern der Gruppe auftritt, und seine Stärke und sein Charakter — wie die andern physikalischen und chemischen Eigentümlichkeiten der Gruppe — mit zunehmendem Atomgewicht sich ändern und ansteigen. Es ist indessen besonders bemerkenswert, dass die Farbe in der Richtung der Hauptabsorption im Chlor so nahezu dieselbe ist wie die Farbe in der Richtung der schwächsten Absorption in Brom, und dass die Farbe stärkster Absorption im Brom ungefähr die gleiche ist — soweit sich eine Bestimmung ausführen lässt — wie diejenige schwächster Absorption in Jod.

Absorption in Jod.

[1]) B. J. Karsten, Zeitschr. f. anorg. Chemie 53, 365 (1907).
[2]) Meerum Terwogt, Zeitschr. f. anorg. Chemie 47, 203 (1905).

Über Herrn A. Smits' neue Theorie der Allotropie. II.

Von

G. Tammann.

(Eingegangen am 1. 8. 13.)

In meiner Kritik[1]) der „neuen Theorie der Allotropie“ hatte ich aus den unklar und unübersichtlich geschriebenen Aufsätzen des Herrn A. Smits seine vier Hauptannahmen herausgeholt und dieselben sowie ihre Anwendungen als willkürlich bezeichnet. In seiner Antwort[2]) hat Herr A. Smits eine wunderliche Taktik eingeschlagen, er will nämlich den Leser glauben machen, dass meine Ausstellungen an der „neuen Theorie der Allotropie“ sich nicht auf diese, sondern auf eine Theorie von mir beziehen. Im Eifer sind ihm dabei recht merkwürdige Dinge unterlaufen[3]). Er beschuldigt mich seiner Fehler in seiner Zusammenfassung und hat, wenn man seine Sätze wörtlich nimmt, die Grundsätze seiner Theorie sogar als falsch bezeichnet, während ich nur das Willkürliche seines Verfahrens betont habe.

Herr A. Smits schreibt:

„Tammann fängt seine Kritik an mit der Mitteilung, dass er jetzt etwas „gründlicher“ auf die neue Theorie eingehen wolle, und meint, auf vier Annahmen hinweisen zu müssen, deren ich mich, zum Teil ausgesprochen, zum Teil unausgesprochen, bedient haben soll.

Weil nur die vierte Annahme richtig ist, ausgenommen dass sie die Gasphase vernachlässigt, die erste ganz falsch ist, und die zweite und dritte die Sache falsch ausdrücken, will ich noch einmal folgendes hervorheben.“

Von den vier Annahmen des Herrn A. Smits' hält nach diesem Wortlaut Herr A. Smits nur die vierte für bedingt richtig. Da aber schwerlich anzunehmen ist, dass des Herrn A. Smits' Einsicht in so kurzer Zeit so sehr gewachsen ist, so muss man sich nach einer andern Deutung seines Ausspruches umsehen. Es liegt nun nahe, zu vermuten, dass Herr A. Smits nicht seine vier Annahmen gemeint hat, sondern meine Formulierungen seiner vier Annahmen. Aber auch diese Auf-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 728 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 250 (1913).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 83, 728 (1913).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie 84, 250 (1913).

[3]) Durch Heftigkeit ersetzt der Irrende,
was ihm an Wahrheit und an Kräften fehlt. (Tasso IV, 4.)

fassung ist offenbar nicht zulässig, denn im folgenden führt er selbst seine Annahmen an, und zwar in Formulierungen, die sich dem Sinne nach mit meinen Formulierungen seiner Annahmen decken.

Was also Herr A. Smits eigentlich sagen will, ist nicht zu ergründen.

Es kommt Herrn A. Smits offenbar gar nicht auf den Inhalt seiner Theorie, den er kaum zu verteidigen versucht, als vielmehr auf ihre Wirkungen an. Denn sonst würde er seine, ihm aufgezählten vier Grundannahmen nicht als Geheimnis hüten, sondern dieselben nennen und zu begründen suchen.

Wir stehen hier vor folgendem Falle. Es verkündet einer wiederholt, er sei im Besitz einer sehr schönen Theorie, die Ausserordentliches verspricht. Wenn aber jemand dieselbe untersuchen will, so sagt er: nein, nur ihre schönen Früchte dürft ihr bewundern, dem Baum, der sie erzeugt, darf niemand in die Nähe kommen. Nun wagt es aber doch einer, sich dem Dinge zu nähern und festzustellen, dass es von einer gewöhnlichen Theorienkrankheit, den willkürlichen und überflüssigen Annahmen, befallen ist. Darob grosse Entrüstung des Hüters und wiederholte Versicherung, dass die Früchte sehr schön sind, und dass die Zeit gekommen ist, dass die Welt dieselben mit Dankbarkeit empfängt.

Herrn A. Smits kommt es darauf an, die Änderungen der innern hypothetischen Molekularzusammensetzung chemisch homogener Stoffe graphisch darzustellen, solche Darstellungen sind nun schon von Herrn A. Smits, allerdings nicht in so willkürlicher Weise, ausgeführt worden. Herr A. Smits behauptet aber, dass man in der Literatur solche Darstellungen nicht findet, vergisst aber, dass seine erste Arbeit[1]) mit Hinweisen auf die Arbeiten von Bancroft, Roozeboom und Soch beginnt. Er hat also vergessen, dass der Grundgedanke seiner „neuen“ Theorie nicht neu ist. Auch eine Theorie darf er seine „neue Theorie“ nicht nennen, da er nur eine bekannte Methode handhabt, und da das, was er von sich, seine Annahmen eins und vier, hinzugefügt hat, sich nicht halten lässt oder überflüssig ist.

Auf die einzelnen Punkte der Entgegnungen Herrn A. Smits näher einzugehen, scheint mir fürs erste nicht notwendig. Kenner des Gebietes werden wohl in keinem Punkte Herrn A. Smits zustimmen können, und da das Willkürliche im Verfahren Herrn A. Smits' durch meine Kritik klar aufgedeckt ist, so sind auch Fernerstehende gewarnt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 76, 421 (1911).

Über die Konstanten *a* und *b*

[illegible]

der van der Waalsschen Gleichung.

Von

Paul Fuchs.

(Eingegangen am 28. 6. 13.)

In einer Arbeit, die bereits 1909 erschienen ist[1]), zeigen E. und M. Bose, dass bei räumlich ausgedehnten Molekülen gasförmiger Stoffe die Attraktionskräfte zwischen den Molekülen nicht nur von deren Masse, sondern auch von ihrer Ausdehnung abhängen. Die Attraktionskräfte sind grösser als die, welche die in den Schwerpunkten vereinigten Massen aufeinander ausüben würden, und zwar ist die Differenz um so bedeutender, je mehr die Masse jedes Moleküls „dezentralisiert" ist. Von verschiedenen Molekülen, welche gleiche Masse besitzen, werden daher diejenigen die grösste Attraktion aufeinander ausüben müssen, welche am ausgedehntesten sind, d. h. in den allermeisten Fällen wenigstens, diejenigen, welche die grösste Anzahl von Atomen enthalten.

Gelegentlich einer Arbeit, die ähnliche Fragen behandelt, und deren Ergebnisse ich in nächster Zeit mitteilen zu können hoffe, wurde ich veranlasst, zu prüfen, ob und in wie weit, von E. und M. Bose, die Tatsachen streng den theoretischen Betrachtungen, entsprechen. Die Verfasser benutzen nämlich zur Bestätigung ihrer Entwicklungen die a-Werte der van der Waalsschen Gleichung, die ja, relativ, die auf [illegible] molare Mengen verschiedener gasförmiger Stoffe unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Drucks bezogenen Attraktionskräfte darstellen sollen. Es lässt sich nun leicht nachweisen, dass sich die Konstanten der van der Waalsschen Gleichung nicht so verhalten, wie man es ihrer formalen Bedeutung nach erwarten muss, so dass die a-Werte unter Umständen für den erwähnten Zweck unbrauchbar werden.

Das (ideale) Volumen eines Gases wird durch die Attraktionskräfte verkleinert, durch das Eigenvolumen der Moleküle vergrössert. Ordnet

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie 69, 52 (1909).

man nun verschiedene Gase nach der Grösse ihrer bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke gemessenen Molarvolumina, so muss offenbar das a eines Gases im Verhältnis zum b umso grösser sein, je kleiner das Molarvolumen des Gases ist, $\frac{a}{b}$ muss mit abnehmendem Molarvolumen wachsen. In der folgenden Tabelle sind die Werte von $\frac{a}{b}$ mit denen der Molarvolumina bei 0° und 760 mm für verschiedene Gase zusammengestellt. Die Werte für die Molarvolumina gelten für den Fall, dass man das des Sauerstoffs gleich 32,000 setzt. Zur Berechnung der Molarvolumina sind die zurzeit als die genauesten, von den in der vierten Spalte genannten Autoren bestimmten Litergewichte benutzt worden. Die Litergewichte ohne Autorenangabe wurden verschiedenen Lehrbüchern entnommen. Die kritischen Temperaturen und Drucke, mit Hilfe welcher die Werte von $\frac{a}{b}$ und später von a selbst berechnet wurden, rühren von den in der letzten Spalte genannten Autoren her.

Gas	Mol.-Vol.	$\frac{a}{b}$	Autoren der Litergewichte	Autoren der Krit. Daten
CO	32·006	36·84	*Leduc*	*Olszewski*
O_2	32·000	42·65	*Morley*	„
C_2H_6	31·994	84·48	—	*Kuenen*
NO	31·937	49·72	*Leduc*	*Olszewski*
C_2N_2	31·935	110·2	—	*Dewar*
CO_2	31·814	84·31	*Leduc*	*Amagat*
N_2O	31·802	85·86	„	*Janssen, Villard* (Mittel)
CH_4	31·784	52·96	*Thomson*	*Olszewski*
PH_3	31·769	90·24	—	*Leduc* u. *Sacerdote*
HCl	31·763	90·02	*Leduc*	„ „
C_2H_2	31·756	85·31	„	*Kuenen*
H_2S	31·682	103·3	„	*Leduc* u. *Sacerdote*
C_2H_4	31·676	78·39	—	*Dewar*
COS	31·536	104·7	—	*Ilosvay*
NH_3	31·534	111·9	*Leduc*	*Vincent* u. *Chappuis*
Cl_2	31·472	114·7	„	*Dewar*
CH_3Cl	31·305	114·8	—	*Vincent* u. *Chappuis*

Man sieht, dass die obige Forderung nicht vollkommen erfüllt wird. Es kann deshalb kaum noch verwundern, wenn ein Vergleich der a-Werte neben Bestätigungen der theoretischen Betrachtungen von E. u. M. Bose auch direkt entgegengesetzte Befunde ergibt, was an einigen Beispielen aus der Reihe der obigen Gase gezeigt werden kann.

In den folgenden Gruppen von Gasen mit je gleicher Atomzahl im Molekül sollten die a-Werte mit wachsendem Molekulargewicht zunehmen. Es findet jedoch genau das Gegenteil statt.

Gas	Mol.-Gew.	a	Gas	Mol.-Gew.	a
CO	28·000	1·41	H_2S	34·086	4·30
N_2	28·02	1·35	CO_2	44·000	3·63
NO	30·01	1·29	N_2O	44·02	3·52 [1]
O_2	32·000	1·16			

Anderseits sollte von den Gasen NH_3 und CH_4, die ungefähr gleiches Molekulargewicht besitzen, das CH_4 wegen der grössern Anzahl von Atomen im Molekül den grössten a-Wert besitzen. Indessen sind die Werte folgende:

Gas	Mol.-Gew.	a
NH_3	17·034	4·10
CH_4	16·032	1·88

Ebenso verhalten sich C_2N_2 und CH_3Cl.

Gas	Mol.-Gew.	a
C_2N_2	50·02	7·56
CH_3Cl	50·484	6·69

N_2O besitzt sogar trotz höhern Molekulargewichts und grösserer Anzahl der Atome im Molekül einen kleinern a-Wert als HCl.

Das Gleiche gilt für Acetylen und Äthylen.

Gas	Mol.-Gew.	a	Gas	Mol.-Gew.	a
HCl	36·468	3·62	C_2H_2	26·016	4·41
N_2O	44·02	3·52 [1]	C_2H_4	28·032	4·22

Aus diesen Beispielen geht hervor, dass der Wert der Konstante a nicht lediglich durch die Attraktionskraft bestimmt ist. Man muss vielmehr annehmen, dass in ihr noch die Wirkungen anderer Umstände zum Ausdruck kommen, denen es jedenfalls auch zuzuschreiben ist, dass a (und auch b) in Wahrheit nicht völlig kon-

[1]) E. u. M. Bose geben die Reihenfolge von CO_2 und N_2O einerseits und HCl und N_2O anderseits umgekehrt an; da sie indessen keine Angaben über die Herkunft ihrer a-Werte machen, so lässt sich die Genauigkeit derselben nicht beurteilen.

stant sind. Betreffs näherer Einzelheiten verweise ich auf die angekündigte Veröffentlichung. Bei den von E. und M. Bose angeführten chemisch und physikalisch sehr verschiedenartigen Stoffen treten diese Wirkungen gegenüber der Attraktion zurück. Daher ist hier die Theorie in Einklang mit den Tatsachen. Vergleicht man aber Stoffe miteinander, die sich (physikalisch) relativ nahe stehen, so ergeben sich Fälle, in denen der Einfluss der oben genannten Umstände auf den Wert der Konstante a grösser ist als der der Attraktion. Die Benutzung der van der Waalsschen Konstanten in ihrer formalen Bedeutung zu weitern Schlüssen verlangt also eine gewisse Vorsicht. Hierauf hinzuweisen, ist der Zweck dieser kurzen Ausführungen. Der Wert der Boseschen Betrachtungen, die von einer speziellen Zustandsgleichung unabhängig sind, wird natürlich hierdurch in keiner Weise beeinträchtigt.

Jena, Mineralogisches Institut der Universität, Phys.-chem. Laboratorium.
Juni 1913.

Der experimentelle Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei Gasreaktionen.

Von

S. C. Lind.

(Eingegangen am 31. 7. 13.)

In seiner neu erschienenen Darstellung der „Physikalischen Chemie der homogenen und heterogenen Gasreaktionen" [1]) hat Herr Dr. Jellinek einen Abschnitt (s. S. 746—792) der Elektrochemie der Gasreaktionen gewidmet. Nach zutreffender Betonung der Wichtigkeit dieses jüngsten Gebiets der Gaskinetik geht er zu einer Diskussion der „elektrochemischen Einwirkungen äusserer ionisierender Agenzien" über und führt als erstes und einziges Beispiel der Fundamentalregel der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den unter diesen Bedingungen stattfindenden Gasreaktionen die Experimente von F. Krüger und M. Möller [2]) über Ozonbildung durch Lenardstrahlen an, welche Arbeit wohl eine schöne statistische Prüfung der erwähnten Gültigkeit geliefert hat.

Jedoch scheint Herr Dr. Jellinek ein anderes Gebiet der elektrochemischen Wirkungen äusserer ionisierender Agenzien vollständig übersehen zu haben, und zwar ein Gebiet, welches nicht nur aus Prioritätsgründen, sondern auch wegen der vergleichsmässigen Fülle seiner experimentellen Ergebnisse einer nähern Betrachtung bedarf; nämlich die merkwürdigen Gasreaktionen, welche durch Wirkung der radioaktiven α-Strahlung hervorgerufen werden. Falls man geneigt sein sollte zu glauben, dass diese Reaktionen nur auf dem Gebiet der Radioaktivität Interesse darbieten, möchte ich diese Gelegenheit benutzen, um ihre Wichtigkeit für die physikalische Chemie im allgemeinen und besonders für die Gaskinetik zu betonen, und ferner ihre Ansprüche betreffs der oben erwähnten Priorität klarzustellen.

Die durch α-Strahlen verursachten chemischen Reaktionen sind öfters von verschiedenen Forschern, teilweise quantitativ und teilweise

[1]) Hirzel, Leipzig 1913.

[2]) Physik. Zeitschr. 13, 1040—43 (1913); Nernst-Festschrift 240—51 (1912); M. Möller, Diss. Danzig 1912.

qualitativ, untersucht worden; aber die ersten Versuche über das Verhältnis zwischen Ionen- und Molekülzahl bei einer Gasreaktion wurden vom Verfasser im Sommer 1911 im Institut für Radiumforschung in Wien ausgeführt. Die untersuchte Reaktion, die Ozonbildung durch α-Strahlen, ergab, soweit mir bekannt ist, zum ersten Male durch das damals entdeckte elektrochemische Äquivalent einen experimentellen Nachweis der sogenannten „Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes" bei einer Gasreaktion. Die Resultate wurden am 30. November 1911 der Wiener Akademie[1]) mitgeteilt. Im Dezember 1911 machte ich der Versammlung der American Chemical Society in Washington[2]) eine vorläufige Mitteilung über eine grössere Anzahl verschiedener unter Einfluss der α-Strahlen stattfindender Gasreaktionen, worin dasselbe elektrochemische Äquivalent wie bei der Ozonbildung nachgewiesen wurde. Die Resultate dieser Untersuchung kamen aber erst im Oktober 1912 zur vollständigen Publikation[3]). Inzwischen, im April 1912, machte ich der Versammlung der American Electrochemical Society in Boston eine Mitteilung[4]), worin die elektrochemische Bedeutung dieses Befunds des weitern diskutiert wurde, und worin ferner die Gültigkeit desselben Prinzips bei Gasreaktionen unter elektrischer Entladung, z. B. bei der bekannten Warburgschen Ozonbildung, theoretisch vorausgesagt und auf elektronische Stossionisierung zurückgeführt wurde. Kurz nachher wurde dies unabhängig von Krüger und Möller (loc. cit.) experimentell bewiesen.

In meiner schon genannten Arbeit[3]) habe ich folgende Gasreaktionen behandelt: die Bildung von Wasser, Ammoniak und Bromwasserstoff aus ihren Elementen; die Zersetzungen des Chlorwasserstoffs, des Ammoniaks, des Kohlenoxyds und des Kohlendioxyds, sowie die Umsetzung des Sauerstoffs in Ozon. Weiter wurden bei flüssigen Systemen die Zersetzungen von Wasser, Bromwasserstoff und saurer wässeriger Jodkaliumlösung mit ähnlichen Ergebnissen untersucht. In allen Fällen ist es zweifellos erschienen, dass die Ionenzahl und die Zahl der in chemische Reaktion tretenden Moleküle ungefähr gleich sind, welches Verhältnis eine überzeugende Bestätigung der Gültigkeit eines dem Faradayschen Gesetze sehr ähnlichen Prinzips liefert. Die in dieser Arbeit benutzten chemisch radioaktiven Messungen stammen aus verschiedenen

---

[1]) Sitzungsber. d. K. K. Akad. d. Wiss. in Wien **120**, 1709—24 (1911); Monatshefte **32**, 295—310 (1912); Amer. Chem. Journ. **47**, 397—415 (1912).

[2]) Science **35**, 429 (1912).

[3]) Journ. of Phys. Chem. **16**, 564—613 (1912).

[4]) Trans. Amer. Electrochem. Soc. **21**, 177—184 (1912).

Quellen, hauptsächlich aus Versuchen von Cameron and Ramsay[1]), F. L. Usher[2]) und dem Verfasser[3]). Die neue Methode des Verfassers (loc. cit.) zur Berechnung der Ionisierung mittels der mittlern Weglänge der α-Strahlen hat die Benutzung jener Versuchsdaten zu diesem Zwecke erst ermöglicht.

Aus dem Vorstehenden wird es klar, dass sowohl die frühern wie auch die zurzeit neuen, jetzt sehr zahlreichen Versuche zum experimentellen Nachweis der Gültigkeit des Faradayschen Gesetzes bei den unter äussern ionisierenden Agenzien stattfindenden Gasreaktionen aus radioaktiven und nicht aus elektronischen Untersuchungen stammen. Nicht minder wichtig ist aber die auf elektronischem Wege gewonnene Bestätigung desselben Prinzips, welche Krüger und Möller in ihrer schon hierin zitierten Arbeit über Ozonbildung durch Lenardstrahlen erbracht haben.

[1]) Trans. Chem. Soc. (Lond.) **93**, 966—992 (1908).
[2]) Ibid. **97**, 389—405 (1910); Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **8**, 323—334 (1911).
[3]) Loc. cit. u. Le Radium **8**, 289—292 (1911).

Laboratory of Physical Chemistry of the University of Michigan,
Juli 1913.

Neue Formeln zur Berechnung der kubischen Ausdehnung des Wassers.

Von

P. H. Hofbauer.

(Eingegangen am 4. 8. 13.)

Den ziemlich zahlreichen Formeln zur Berechnung der kubischen Ausdehnung des Wassers möchte ich mir erlauben einige neue Interpolationsformeln hinzuzufügen, die in ihrer Eigenart vielleicht der Beachtung wert sind.

Zur präzisen Fassung der Formeln bediene ich mich einer Ausdrucksweise, die zunächst mit einigen Worten erklärt werden muss.

Ist allgemein $a^m = b$, ferner $m = a^n$, so ist auch $a^{(a^n)} = b$; zur Abkürzung dieses Ausdrucks schreibe ich a nur einmal und setze den Exponenten n links oben zu a, also ${}^n a = b$, und nenne ${}^n a$ eine „Bipotenz“ von a. Danach ist z. B. ${}^1 a = a^a$, ferner ${}^{-1} a = a^{\frac{1}{a}}$.

Ist nun ϑ die absolute Temperatur des Wassers, v das entsprechende Volumen, e die Basis der natürlichen Logarithmen, nehmen wir ferner das Maximum der Dichtigkeit und das Minimum des Volumens der Einfachheit halber bei $4^0 = 277$ abs. und setzen den Ausdruck $\frac{e\vartheta}{277} = r$, so erhalten wir das Volumen durch eine eigentümliche Gleichung. Es ist nämlich:

$$v = {}^{\log \text{nat}\, r}[({}^{-1}e : {}^{-1}r)^3]. \tag{I}$$

Die Gleichung gibt von etwa 50—100° recht gute Werte, wie dies ein Vergleich dartun soll. Es ist v (das Volumen bei 4° gleich eins genommen):

	nach den neuesten Messungen	nach unserer Formel
50°	1·01207	1·01200
60	1·01705	1·01703
70	1·02270	1·02273
80	1·02899	1·02903
90	1·03590	1·03587
100	1·04343	1·04323

Von 0—40° ungefähr leistet eine andere Formel die gleichen Dienste. Sie lautet:

$$v = ({}^{-1}e : {}^{-1}r)^{e\sqrt{\frac{e}{r}\cdot {}^{-1}e}}. \qquad \text{(II)}$$

Eine vergleichende Tabelle zeige die Brauchbarkeit dieser Formel.

	nach den neuesten Messungen	nach unserer Formel
0°	1·000132	1·000129
10	1·000273	1·000269
20	1·001773	1·001801
30	1·004346	1·004374
40	1·00782	1·00781

Übrigens gäbe auch hier die Formel (I) gute Näherungen. Sie gibt für:

0°	1·000117
10	1·000250
20	1·001704
30	1·004229
40	1·00769

Wie man ersieht, lässt sich Formel (II) für die Praxis leicht umformen; es ist z. B.:

$$v = \left(\frac{{}^{-1}e}{{}^{-1}r}\right)^{\sqrt{\frac{29\cdot018}{r}}}.$$

Von 40—60° gibt auch folgende Formel passende Werte:

$$v = \left(\frac{{}^{-1}e}{{}^{-1}r}\right)^{e\sqrt[3]{{}^{-1}r}}. \qquad \text{(III)}$$

Sie gibt für:

40°	1·007804
50	1·012107
60	1·017076

Bemerkt sei noch, dass die Formel (II) für:

— 5°	1·000682
—10	1·001718

ergibt. Anderseits ergäbe Formel (I) für:

110°	1·05108
120	1·05939

Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdrucks des Wasserdampfs. (3. Folge.)

Von

P. H. Hofbauer.

(Eingegangen am 4. 8. 13.)

Mit Bezugnahme auf meine letzte Abhandlung in dieser Zeitschrift: „Neue Formeln zur Berechnung des Sättigungsdrucks des Wasserdampfs" [**83**, 336—338 (1913)] möchte ich über die Bedeutung der dort eingeführten Konstante c näheres bemerken.

Es ist nach der frühern Darlegung:

$$\text{bil}\,\frac{P}{p} = c \log \sqrt{\varrho\delta \, . \, \varrho'\delta'} + \log\left(\frac{1}{\vartheta} + \frac{1}{\Theta}\right).$$

Bei genauerer Untersuchung ergab sich nun auch die Bedeutung der Konstante c ganz klar.

Ist nämlich $\Theta = 373$ (abs. Temperatur), $P = 760$ mm, ferner ϱ die Verdampfungswärme und δ die Dampfdichte bei der normalen Siedetemperatur, endlich m der Modulus der natürlichen Logarithmen in bezug auf gemeine, also $m = 0{\cdot}434294$, so ist:

$$c = \log\left(m \cdot \frac{\Theta^2 dP}{P \, . \, d\Theta}\right) : \log(\varrho\delta).$$

Setzen wir diesen Wert in der obigen Gleichung ein, so erhalten wir eine Formel, die von bedeutungslosen Konstanten frei ist. — Aus derselben Formel erhielt ich endlich eine merkwürdige Relation, die durch zahlreiche Proben innerhalb weiter Grenzen und für verschiedene Dämpfe (Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Aceton usw. usw.) sich als hinreichend richtig erwies; mit Hilfe der von Zeuner berechneten Tabellen sind die Proben verhältnismässig leicht durchzuführen. Ist e die Basis der natürlichen Logarithmen, so ergibt sich unter Beibehaltung der frühern Bezeichnungen:

$$\frac{P}{p} = e^{(\Theta - \vartheta)\sqrt{\frac{dP \, . \, dp}{P \, . \, p \, . \, d\Theta \, . \, d\vartheta}}}.$$

Druck von Poeschel & Trepte in Leipzig.

